

Ainu Voipio

# Kuitutuotteen huokoisuuden tarkastelu

---

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

19.1.2018

Tekijä	Ainu Voipio
Otsikko	Kuitutuotteen huokoisuuden tarkastelu
Sivumäärä	28 sivua
Aika	19.1.2018
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Tuotekehityspäällikkö Martin Häggblom, Paptic Oy Lehtori Miika Kuivikko, Metropolia AMK
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Paptic Oy:n toimeksiantona. Paptic kehittää uudenlaisia kuitutuotteita, joilla pyritään korvaamaan muoveja monissa pakkausalan sovelluksissa. Tässä työssä tavoitteena oli varioida laboratoriomittakaavassa materiaalin huokoskokoa, sekä samalla kehittää huokoskoon mittaamiseen yksinkertaista, toimeksiantajalle sopivaa menetelmää.</p> <p>Työssä valmistettiin kolme erilaista näytesarjaa. Sarjassa A huokoisuutta pyrittiin maksimoimaan ja sarjoissa B ja C sitä pyrittiin minimoimaan resepti- ja valmistusvalinnoilla. Sarja A koostuu kolmesta eri määrän aineyhdistettä X sisältävästä näytteestä, ja se eroaa referenssinä käytetystä näytteestä aineyhdisteen X määrän osalta. B- ja C-sarjat koostuvat kumpikin neljästä eri määrää aineyhdistettä Y sisältävästä näytteestä ja ne käsiteltiin eri tavalla kuin referenssi ja sarja A. Huokoskoon mittaamisen menetelmäksi valittiin huokosten halkaisijan valomikroskopia-analyysi yhdistettynä ilmanläpäisevyyssmittaukseen. Lisäksi valmistetuista näytteistä mitattiin myös lujuusominaisuuksia.</p> <p>Huokoisuustuloksista pääteltiin aineyhdisteiden X ja Y nostavan huokosten kokoa. A:n resepteillä vaikutti tulevan isompihuokosta materiaalia ja B:n resepteillä taas pienempihuokosta materiaalia kuin referenssi. C:ssä osa näytteistä antoi pienempiä, osa samankokoisia ja osa isompia huokoskokoja kuin referenssi. Ilmanläpäisevyyssuostuloksissa aineyhdistelmä X yllättäen pienensi ilmanläpäisevyyttä. Elektronimikroskooppikuvista nähtiin osan X:stä jäävän kuitujen väliin ollen liian pientä näkyäkseen valomikroskoopilla. Sarjojen B ja C ilmanläpäisevyyssuostulokset olivat linjassa huokoskoon kanssa eli aineyhdistelmä Y nosti hieman ilmanläpäisevyyttä. Ilmanläpäisevyydet olivat kuitenkin pienempiä kuin referenssillä. Vetolujuusmittauksissa saatiin tulokseksi, että aineyhdistelmä X ja Y molemmat nostavat lujuutta. Eniten vetolujuuteen kuitenkin vaikuttanee näytteiden käsittelytapa, joka B:ssä ja C:ssä nosti vetolujuuden korkeammaksi kuin referenssillä. Repäisytuloksissa aineyhdistelmä X laski lujuutta, aineyhdistelmä Y nosti sitä. Repäisytulokset olivat A:ssa referenssin kanssa samaa luokkaa, B:ssä ja C:ssä referenssiä pienempiä. Taivutusjäykkyys näytti mahdollisesti pienenevän huokoisuuden kasvaessa.</p> <p>Kehitetty huokoskoon mittaamenetelmä antoi johdonmukaisia tuloksia ja on lupaava, mutta sitä pitää vielä kehittää lisää. Kaiken kaikkiaan työn tavoitteet saavutettiin suhteellisen hyvin.</p>	
Avainsanat	Huokoisuus, valomikroskopointi, ilmanläpäisevyys, vetolujuus, repäisylujuus, laskeutuvuus

Author	Ainu Voipio
Title	Porosity Study of a Fiber Product
Number of Pages	28 pages
Date	19 January 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Martin Häggblom, Product Development Manager, Paptic Oy Miika Kuivikko, Senior Lecturer, Metropolia UAS
<p>This study was commissioned by Paptic Oy. Paptic develops innovative new fiber based products which aim to replace plastic in many applications in the packaging industry. In this thesis, the porosity of Paptic's material was studied with the aim of varying the pore size of the material in the laboratory scale while simultaneously constructing a suitable, yet simple method for the company to measure it.</p> <p>During this work, three series of samples were made. Series A and Series B and C aimed to maximize and minimize, respectively, the pore size by varying the recipe and the manufacturing process. Series A consists of three samples with different amounts of substance mix X, otherwise similar to a sample used as the reference. Both series B and C consist of four different samples containing varying amounts of substance mix Y and they were processed differently than series A and the reference. Visible light microscopy combined with air permeability measurement was chosen as the pore size determination method. Some strength properties of the samples were also measured.</p> <p>From the pore size analysis, it could be concluded that substance mixes X and Y increased the pore sizes. The recipes used for series A and series B resulted in bigger and smaller pore sizes than the reference, respectively. For series C, both larger and smaller pores and also similar-sized pores compared to the reference were observed in different samples. Substance mix X, surprisingly, decreased the air permeability. Scanning electron micrographs revealed that part of substance mix X is too small to be detected with light microscope, but binds itself between the fibers. Air permeability results of series B and C were in line with pore size measurements, i.e., substance mix Y slightly raised air permeability. However, the results were smaller than for the reference. In tensile testing the results showed that substance mixes X and Y raise the tensile strength. However, the different processing method probably affects the strength more, as seen in higher strength in series B and C compared to the reference. X and Y decrease and increase, respectively, the tear strength. The results of A are similar or smaller than the reference, B and C have smaller numbers than the reference. Bending stiffness seemed to decrease as the pore size increased.</p> <p>The pore size analysis method gave consistent results and seems promising, but needs to be developed further. All in all, the goals of this thesis were satisfactorily achieved.</p>	
Keywords	Porosity, light microscopy analysis, air permeability, tensile strength, tear strength, bending stiffness

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vaahtorainauksen ja mitattavien ominaisuuksien teoriaa	2
2.1	Vaahtorainaus	2
2.2	Huokoisuus	2
2.3	Lujuusominaisuudet	4
2.3.1	Pinnan suuntainen lujuus	5
2.3.2	Repäisylujuus	5
2.3.3	Laskeutuvuus	6
3	Analyysien suoritus	8
3.1	Näytteiden valmistus	8
3.2	Mikroskooppitarkastelu	8
3.3	Ilmanläpäisevyysmittaus	11
3.4	Lujuusmittaukset	11
4	Tulokset	13
4.1	Huokoisuus	13
4.2	Ilmanläpäisevyys ja pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat	19
4.3	Lujuusominaisuudet	22
4.3.1	Vetolujuus	22
4.3.2	Repäisylujuus	24
4.3.3	Laskeutuvuus	24
5	Yhteenveto ja johtopäätökset	27

## Lähteet



## Lyhenteet

KS	konesuunta, paperikoneen paperiradan suunta
PS	poikkisuunta, paperikoneen paperiradan poikkisuunta

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehdään Paptic Oy:n toimeksiantona. Paptic on materiaaliyritys, joka kehittää uudenlaisia kuitutuotteita kansainvälisille markkinoille teollisessa mittakaavassa. Papticin ideologia nojaa vahvasti kestävän kehityksen periaatteisiin ja sen valmistamalla 80–100 prosenttisesti biopohjaisilla ja paperi-kartonkikierrätettävillä tuotteilla pyritään korvaamaan muoveja monissa pakkausalan sovelluksissa. Papticin materiaali on kuitupohjainen, mutta esimerkiksi materiaalin ensimmäisenä sovelluksena markkinoille tuodut kassit tuntuvat ja ovat ominaisuuksiltaan täysin erilaisia kuin perinteiset paperikassit. Tämä johtuu osittain Papticin käyttämästä teknologiasta, jossa kuitumassaan ja muihin raaka-aineisiin sekoitetaan perinteisessä paperinvalmistuksessa käytetyn veden sijaan runsaasti ilmaa vaahdon aikaansaamiseksi. Tällaista valmistustapaa kutsutaan vaahtorainaukseksi.

Tässä työssä tutkitaan ja kehitetään Paptic-materiaalin huokoisuutta, ja tavoitteena onkin varioida materiaalin huokoskokoa laboratoriomittakaavassa, sekä samalla kehittää huokoisuuden mittaamiseen yksinkertaista Papticille sopivaa menetelmää. Huokoisuus on tärkeä piirre, sillä se vaikuttaa moniin ominaisuuksiin kuitutuotteissa, mukaan lukien esimerkiksi mekaaniseen lujuuteen, kaasujen, nesteiden ja partikkeleiden, mukaan lukien bakteerien, läpäisykykyyn, lämmönjohtavuuteen sekä painettavuuteen.

Huokoisuus on siis monipuolinen kuitutuotteen ominaisuus, joka vaikuttaa moneen asiaan ja lopputuotteen toimivuuteen kussakin sovelluksessa, joten on tärkeää selvittää kuinka isoja ja kuinka pieniä huokoisia Paptic-materiaaliin on maksimissaan ja minimissään mahdollista saada aikaiseksi. Koska huokoisuuden mittaaminen riippuu vahvasti mittausalueesta ja sovelluskohteesta eikä sille ole määritelty yksiselitteistä standardia, tässä työssä lähestytään huokoisuutta kahden eri mittaustavan, ilmanläpäisevyyden ja mikroskooppitarkastelun kautta. Mittaustapojen valintaan on vaikuttanut saatavilla olevat mittalaitteet sekä tarve saada Papticin materiaalin rakenteesta tarkempaa käsitystä mikroskooppitasolla. Osaa näytteitä pyritään tarkastelemaan myös elektronimikroskoopilla, jotta materiaalin raaka-aineiden järjestäytymisestä saadaan vielä tarkempi kuva. Lisäksi mitataan vetolujuutta ja repäisyä sekä ääripäiden näytteistä myös laskeutuvuutta, sillä nämä kaikki ominaisuudet vaikuttavat lopullisen tuotteen toimivuuteen ja miellyttävyyteen.

## 2 Vaahtorainauksen ja mitattavien ominaisuuksien teoriaa

Tässä luvussa tarkastellaan lyhyesti vaahtorainausta ja mitattavien ominaisuuksien teoreettista taustaa. Koska Papticin kehittämä materiaali on uudenlaista ainetta, jolla on paperin, tekstiilin, kuitukankaan ja muovin kaltaisia ominaisuuksia, on haastavaa löytää täysin soveltuvia mittausten menetelmiä. Tässä työssä päätettiin rajoittaa mittausten teorian selvitys lähinnä paperi- ja tekstiilikirjallisuuteen.

### 2.1 Vaahtorainaus

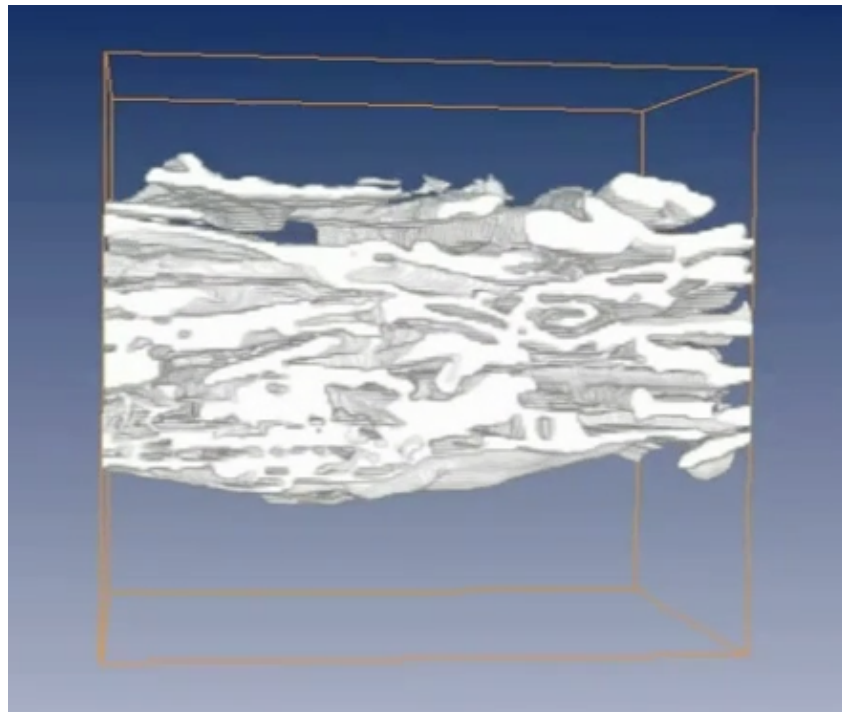
Papticin materiaalia valmistetaan vaahtorainausmenetelmällä. Perinteisessä paperinvalmistuksessa puusta mekaanisella ja kemiallisella käsittelyllä valmistettu selluloosamassa sekoitetaan veteen ja mahdollisiin lisäaineisiin. Paperikoneessa seos yksinkertaistetusti ilmaistuna ajetaan viiralle, eli koneessa kulkevalle vettä läpipäästävälle tukialustalle, joka kuljettaa massaa valmistuksen seuraaviin vaiheisiin. Tavanomaisessa paperinvalmistuksessa pyritään välttämään vaahdon muodostusta, mutta vaahtorainauksessa sitä sen sijaan käytetään hyväksi. Veden sijaan sellukuidut ja mahdolliset muut raaka-aineet sekoitetaan esimerkiksi pinta-aktiivisilla aineilla aikaansaatuun vesipohjaiseen vaahtoon, jonka jälkeen se ajetaan normaalin paperin tapaan viiralle. Vaahdon käytön etuina on vähentynyt veden ja materiaalin tarve sekä parempi formaatio, eli kuidut pysyvät erillään ja materiaalista tulee tasaista. Vaahdon käyttö tekee materiaalista myös huokoisempaa, sillä vaahdossa olevien kuplien ympärille muodostuu kuituverkkoja, jotka jäävät paikalleen myös materiaalin kuivuttua. Huokoisemmasta materiaalista on etua veden poistossa, mutta se usein vähentää lujuusominaisuuksia. Pienillä grammapainoilla vaahtorainauksella saavutettu hyvä formaatio kuitenkin kompensoi tätä, ja vaahtorainaustekniikalla onkin mahdollista valmistaa kestävämpää hyvin ohutta materiaalia kuin perinteisillä paperinvalmistustekniikoilla. [1.]

### 2.2 Huokoisuus

Materiaalin huokoisuus määritellään usein tyhjän tilan prosenttiosuutena koko materiaalin tilavuudesta. Paperissa ja paperinkaltaisissa tuotteissa kuitujen muodostama verkosto on kuitenkin niin epäsäännöllisesti järjestäytynyt, että täysin yksiselitteistä määritelmää huokoisuudelle ei ole olemassa. Kuitujen välissä olevan tilan lisäksi itse kuitujen seinämissä voi olla pieniä halkeamia, jotka vaikuttavat tyhjän tilan kokonaistilavuuteen.

Nämä halkeamat eivät kuitenkaan välttämättä vaikuta esimerkiksi paperin läpäisevyysominaisuuksiin. Määritelmällisiä ongelmia voikin syntyä kuitujen sisäisten ja välisten tyhjän tilan jaottelussa ja esimerkiksi arkin tarkkojen rajojen määrittelyssä. [2.]

Huokoisuudesta puhuttaessa ollaan usein luonnollisesti kiinnostuneita myös huokoisten koosta, eli niiden säteestä, sekä myös niiden muodosta. Tämä ominaisuus ei kuitenkaan yksin kerro materiaalin kyvystä esimerkiksi ilman pidättämisessä tai läpi päästämässä, sillä materiaalissa voi olla kooltaan isojaakin huokoisia, mutta permeabiliteetti- eli läpäisevyysominaisuudet riippuvat koon lisäksi myös kanavien pituudesta ja geometriasta. Huokokset voivat muodostaa pelkkiä onkaloita tai jopa suljettuja kuplia, jotka eivät ole yhteydessä toisiinsa, ja näin ollen ilma ei pääse liikkumaan rakenteen läpi. Kuva 1 havainnollistaa kuitutuotteiden monimutkaista huokosrakennetta. Kuitenkaan pelkkä ilman tai muun kaasun tai nesteen läpäisevyys ei kerro rakenteen koostumuksesta kuin sen, kuinka paljon kyseistä ainetta materiaali päästää lävitseen tietyssä paineessa ja ajassa: esimerkiksi ilmanläpäisevyysmittauksella ei saada tarkkaa tietoa siitä tuleeko ilma läpi muutaman ison huokoisen kautta vaiko monen pienen. Myöskään aineen kulkemasta reitistä materiaalin läpi ei saada tarkempaa tietoa, minkä vuoksi tehokkuutta esimerkiksi bakteereilta suojaavana materiaalina ei voida arvioida pelkästään permeabiliteettimittauksen avulla. [3.]



Kuva 1. Kuivan päällystämättömän valkaistusta kraft-selluloosasta valmistetun paperin monimutkainen huokosrakenne. Rakenteessa voi olla onkaloita, täysin eristyksissä olevia kuplia sekä myös kanavia rakenteen läpi. [3.]

Huokoisuuden mittaamiseen onkin useita erilaisia menetelmiä, mutta niiden tulokset riippuvat vahvasti metodista ja sen käyttökelpoisesta mittausalueesta. Usein voi olla tarpeen hyödyntää useampaa menetelmää luotettavien tulosten saamiseksi. Yleisiä menetelmiä ovat juurikin läpäisevyyteen tai absorptioon perustuvat mittaukset. Näihin lukeutuvat esimerkiksi elohopeatäyttö, typpikaasuabsorptio tai muu neste tai kaasutäyttö, jossa huokoisen rakenteen tyhjä tilavuus pyritään täyttämään paineen avulla elohopealla, typellä tai muulla nesteellä tai kaasulla. Näiden mittausten ongelmana on erityisesti nestetäytöissä se, että nesteen tunkeutuminen paineella materiaaliin saattaa vaikuttaa materiaalin rakenteeseen esimerkiksi rikkomalla huokoisia, jolloin mittauksesta ei tietenkään saada tarkkaa tulosta. Kaasut eivät useimmiten riko mitattavaa rakennetta, ja monet kaasun absorptioon tai läpäisevyyteen perustuvat mittaukset ovatkin yleisiä ja suhteellisen luotettavia. Näytettä voi kuitenkin olla tarpeen preparoida, mikä voi vaikuttaa rakenteeseen, ja usein mittaus sopii vain tietyn kokoluokan huokosille. Mikroskooppi- ja muiden kuvantamismenetelmien ja -ohjelmien kehittyessä huokoisuuden ja huokosten koon mittaaminen onkin siirtynyt absorptiomittauksista yhä enemmän digitaaliseen kuva-analyysiin sen monipuolisuuden ja helppouden vuoksi. [4.]

Tähän työhön valittiin kaksi menetelmää, joilla pyrittiin määrittämään huokoisuutta. Menetelmien valintaan vaikuttivat käytettävissä olevat laitteet sekä tarve kehittää Papticin materiaalille räätälöityjä mikroskopointimenetelmiä. Tästä syystä valomikroskooppianalyyseilla mitattiin kaikkien näytteiden huokoisten keskimääristä kokoa ja ilmanläpäisevyyksimittauksella selvitettiin materiaalin pidätysominaisuuksia. Tuloksista tarkasteltiin, millaista korrelointia näiden kahden toisiinsa liittyvien ominaisuuksien väliltä löytyi. Ääripäiden näytteitä tutkittiin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tarkempien kuvien ja rakenteen selville saamiseksi.

### 2.3 Lujuusominaisuudet

Materiaalin mekaaniset ominaisuudet määrittävät omalta osaltaan, mihin sitä voidaan käyttää, sillä eri tuotteet vaativat materiaalilta erilaista kestävyyttä ja erilaista käyttäytymistä. Lujuusominaisuudet ovatkin materiaaleista yleisimmin mitattavia suureita. Esimerkiksi kartonkipakkaukselta vaaditaan hyvää vetolujuutta ja puhkaisunkestävyyttä, mutta toisaalta voi olla jossain tapauksissa hyödyllistä, että sen saa avattua repäisemällä suhteellisen helposti. Tässä työssä keskitytään kahteen paperituotteiden tyypilliseen mekaaniseen ominaisuuteen, veto- ja repäisylujuuteen. Lisäksi ääripäiden näytteistä mitataan myös laskeutuvuus, sillä huokoisuuskoko vaikuttanee siihen merkittävästi.

### 2.3.1 Pinnan suuntainen lujuus

Pinnan suuntaan mitattava vetolujuus on hyvin tyypillinen mitattava arvo paperituotteista. Se kertoo paperin tai kuitutuotteen mekaanisesta kestävydestä paljon ja sitä testataan rutiininomaisesti myös laadunvalvonnassa. Kuvassa 2 näkyy vetolujuusmittalaite Papticin laboratoriossa. Mittauksessa tietyn levyinen ja tarpeeksi pitkä liuska näytettä kiinnitetään määrättyltä etäisyydeltä, ja sitä vedetään tasaisella nopeudella, kunnes materiaali murtuu. Mittaukset tehdään sekä kone- että poikkisuuntaan (KS ja PS). Vetoa vastustava voima mitataan ja siitä saadaan laskettua maksimivoima newtoneina, vetolujuus (yksikkö kN/m), venymä prosentteina, murtotyö (yksikkö J/m<sup>2</sup>) sekä vetojäykkyys (yksikkö kN/m). Kaikki nämä arvot kertovat materiaalin kestävydestä sen pinnan suuntaisesti. [5.]



Kuva 2. Lorentzen & Wettre -vetolujuusmittalaite Papticin laboratoriossa. Näyteliuska asetetaan kuvan keskeltä hieman vasemmalla näkyvään puristimien väliseen rakoon tasoon, niin että sen päät kulkevat puristimien ali kummallekin puolelle. Laite vetää näytettä tasaisella nopeudella, kunnes se murtuu ja laskee tarvittavat suureet.

### 2.3.2 Repäisylujuus

Repäisy on vetolujuuden lisäksi hyvin yleinen arvo, joka kertoo paperin kestävydestä. Monissa sovelluksissa hyvä repäisynkestävyys on tärkeää, sillä monesti tuotteeseen käytössä kohdistuvat voimat ovat juurikin repäiseviä eli pinnan normaalin suuntaista voimaa. Mittauksessa yleensä 4 kappaletta 5 cm × 6,2 cm:n paloja asetetaan päällekkäin kiinni repäisylaitteeseen (kuva 3) ja pinoon tehdään laitteessa olevalla veitsellä tietyn mittainen alkuvuilo. Tämän jälkeen tietyn painoinen heiluri heilautetaan ja se repäisee näytteen. Repäisyyn käytetty työ mitataan heilurin energian menetyksenä verrattuna nol-

latasoon eli heilurin heilauttamiseen ilman näytettä. Repäisyyn käytetty työ jaetaan repäisymatkalla ja näytepalojen määrällä, jolloin saadaan yhden palan repäisyyn tarvittava keskimääräinen voima millinewtoneina. [6.]



Kuva 3. Lorentzen & Wettre -repäisylujuusmittalaite Aalto-yliopiston Biotuotetekniikan laboratoriossa. 4 näyteliuskaa asetetaan oikealla näkyvään hopeanväristen puristimien väliin ja niihin tehdään alkuvuilo oikealla näkyvästä kahvasta painamalla. Tämän jälkeen heiluri vapautetaan napista painamalla ja heiluri repäisee liuskat. Laite kertoo repäisyä vastustavan voiman millinewtoneina.

### 2.3.3 Laskeutuvuus

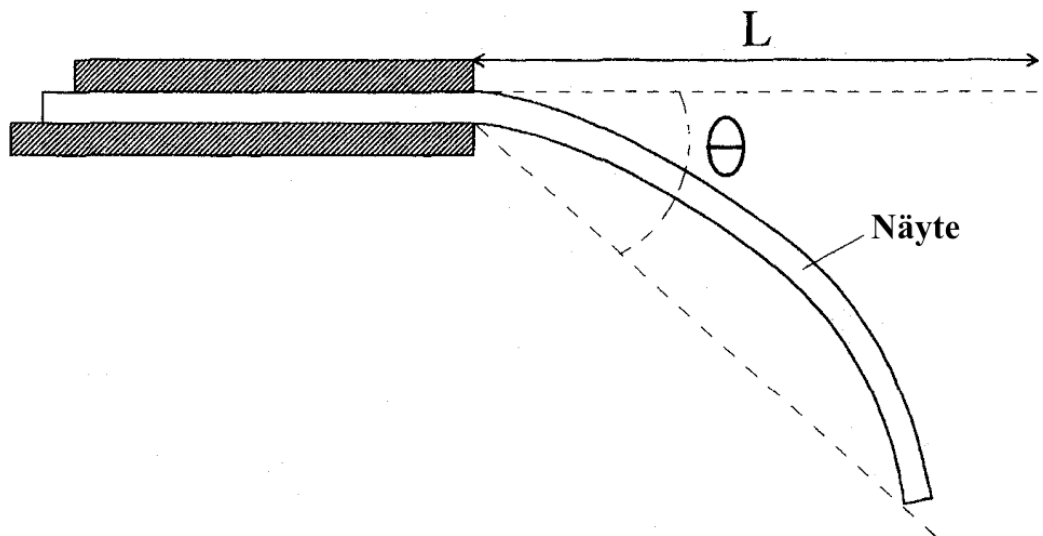
Laskeutuvuudella tarkoitetaan sitä, miten kangas tai tämän työn tapauksessa kuiduista valmistettu materiaali laskeutuu oman painonsa vaikutuksesta. Laskeutuvuutta kutsutaan myös taivutusjäykkyydeksi. Laskeutuvuus on tärkeä ominaisuus, sillä se kuvaa materiaalin joustavuutta.

Tässä työssä laskeutuvuutta mitataan erityisesti tekstiileille yleisellä mittaussmenetelmällä, jossa materiaalista leikattua tietyn kokoista suikaletta työnnetään reunan yli, kunnes se taipuu omasta painostaan tiettyyn kulmaan saakka. Näytteen taipumista tietyn voiman vaikutuksesta kuvaa suure taivutusjäykkyyys (yksikkö Nm). Mittausasetelma on esitetty kuvassa 4. Yhteys taivutusjäykkyyden  $G$  (yksikkö  $\text{mN} \cdot \text{cm}$ ) ja reunan yli työnnettävän pituuden  $L$  (yksikkö cm) sekä asteina ilmoitetun kulman  $\theta$  välillä on monimutkainen

ja sen ratkaisi empiirisesti F.T. Peirce vuonna 1930 (kaava 1). Kaavassa 1  $p$  on liuskan neliömassa (yksikkö  $\text{kg/m}^2$ ). [7; 8, s. 256–257; 9.]

$$G = \frac{pL^3}{8} \frac{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\tan \theta} \quad (1)$$

Paperituotteiden taivutusjäykkyyttä voidaan mitata myös monilla muilla tavoilla. Työssä käytetyn mittaustavan etuja on helppo, yksinkertainen ja halpa mittaussysteemi, jolla saadaan kuitenkin tarpeeksi luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia.



Kuva 4. Laskeutuvuuden mittaamisen havainnekuva. Näyteliuskaa työnnetään reunan yli tasaisella vauhdilla, kunnes se taipuu omasta painostaan kulmaan  $\theta$ . Reunan yli työntyneen osan pituuden  $L$  ja kulman  $\theta$  avulla voidaan laskea taivutusjäykkyys  $G$  Peircen empiirisen kaavan avulla (kaava 1). [8, s. 256–257.]



### 3 Analyysien suoritus

#### 3.1 Näytteiden valmistus

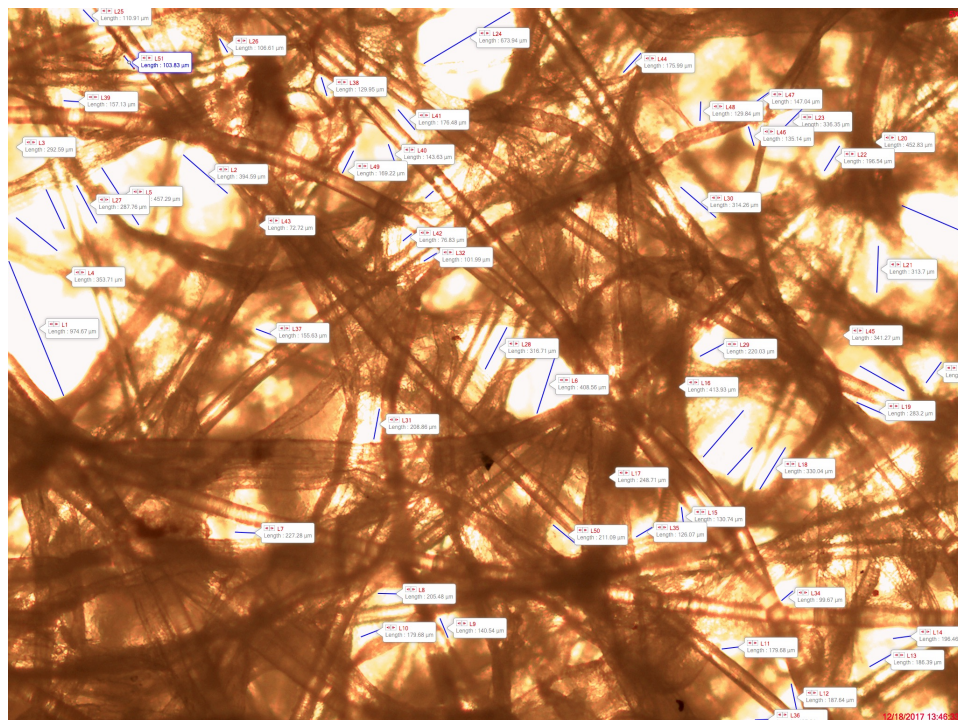
Tutkittavat näytteet valmistettiin Papticin laboratoriossa ja käsiteltiin kaksivaiheisella kemiallis-fysikaalisella prosessilla näytteen tavoitteisiin sopivalla tavalla. Näytesarjassa A pyrittiin resepti- ja valmistusvalinnoilla maksimoimaan huokoisuutta, näytesarja B:ssä ja C:ssä sitä taas pyrittiin minimoimaan. Ennen käsittelyä sekä sen jälkeen näytteistä otettiin palat mikroskooppitarkastelua varten. Näytesarja A:lle kuitenkin virheellisesti suoritettiin käsittelyvaihe 2 ennen käsittelyvaihetta 1, joten sen mikroskooppinäytteille on kaikille suoritettu käsittelyvaihe 2 ja valmiille näytteille siis kokonaisuudessaan ensin virheellisesti käsittelyvaihe 2, sitten käsittelyvaihe 1 ja käsittelyvaihe 2 uudestaan. Näytesarja A ja referenssinä käytetty keskihuokoiseksi arveltu näyte on käsitelty eri tavalla kuin B ja C, joissa huokoisuutta pyrittiin minimoimaan myös käsittelyprosessin valinnoilla. Näytteet ilmastoitettiin standardin ISO 187 mukaisesti standardiolioissa 23 °C ja 50 %:n huonekosteudessa vähintään yön yli ennen mittauksia. Kaikista näytesarjoista mitattiin vetolujuus, repäisy, ilmanläpäisevyys sekä mikroskooppitarkastelulla huokoskoko arkin yläpuolelta. Ääripään näytteistä mitattiin myös laskeutuvuus. Myös neliömassat mitattiin, jotta on mahdollista normittaa ilmanläpäisevyys ja lujuusominaisuudet neliömassasta riippumattomaksi.

#### 3.2 Mikroskooppitarkastelu

Näytearkeista otettiin noin 2 cm leveä ja arkin leveyden pituinen pala pinnan mikroskooppitarkastelua varten ennen käsittelyprosessia ja sen jälkeen. Näytteen yläpuolelta pinnasta otettiin näytettä preparoimatta transmissio- ja pimeäkenttämikroskooppikuvat Axioplan Carl Zeiss EL-Ensat 451887 (220–240 V, 50–60 Hz, 170 VA) -valomikroskoopilla 50-kertaisella suurennoksella kolmesta eri kohtaa arkin yläosasta välttämällä mahdollisia epäedustavia kohtia. Valotehokkuus oli transmissiokuvissa mikroskoopin asteikolla kohdassa 3,5 ja pimeäkenttäkuvissa kohdassa 10, ja mikroskoopin himmennin oli vastaavasti transmissiokuvissa noin 80 % ja pimeäkenttäkuvissa noin 100 %. Kuvat tallennettiin Moticin Moticam 3+ -kameralla, ja yksi kuva kattaa noin 0,64 x 0,48 cm:n alueen näytteestä. Kuvista mitattiin Motic Image Plus 3.0 -ohjelmalla selkeiden kuvassa näkyvien huokosten koko vetämällä jana huokosen isoimman dimension

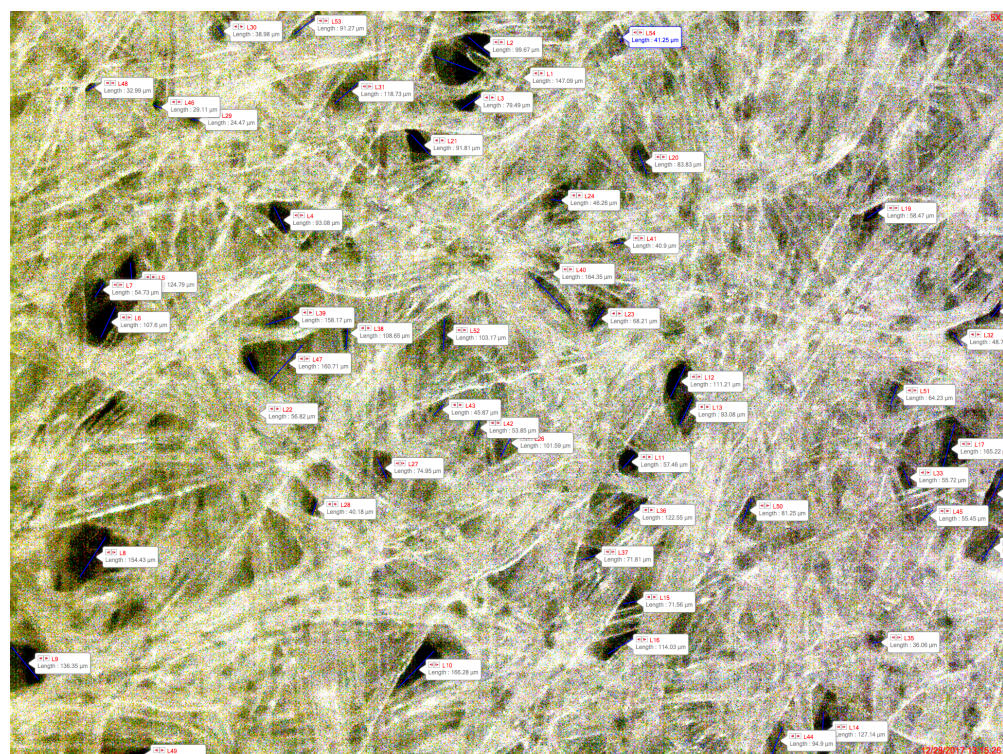
läpi. Kamera ja ohjelma oli kalibroitu Moticin kalibraatiolasin avulla Moticin ohjeiden mukaisesti. Kuvia pyrittiin muokkaamaan kuvankäsittelyllä jälkikäteen mahdollisimman vähän, mutta tarvittaessa säädettiin hieman kontrastia tai valotusta niin, että huokokset erotuivat mahdollisimman selkeästi.

Kuva 5 havainnollistaa huokosten mittausprosessia valomikroskooppikuvista. Huokoisiksi määriteltiin transmissiokuvissa täysin valottuneet alueet, jotka eivät ole selkeästi kuidun sisällä eli valo pääsee kulkemaan materiaalin läpi mahdollisimman suoraan. Rajatapauksissa katsottiin tarvittaessa kohdan intensiteettikäyrää, sillä selkeissä huokosissa intensiteetti oli transmissiokuvissa huokosen alueella aina yli 200 yksikköä. Koska materiaali ei ole vain yhdessä tasossa, ei ollut mahdollista saada kaikkia osia transmissiokuvassa tarkaksi, mikä tietenkin vaikuttaa mittaustulokseen. Kameran kalibraatiolasin ja objektiivin erotuskyvyn mukaan olisi mahdollista mitata karkean arvion mukaan noin 5–10  $\mu\text{m}$ :n tarkkuudella, mutta tarkennuksen ja mittausten manuaalisuuden vuoksi arvioitiin yhden mittauksen virheeksi noin  $\pm 50 \mu\text{m}$ :a käsitellyillä ja  $\pm 100 \mu\text{m}$ :a käsittelemättömillä näytteillä. Ero johtuu käsittelemättömien näytteiden paksummasta rakenteesta, jolloin tarkennuksesta johtuva virhe kasvaa selvästi.



Kuva 5. Transmissiomiokroskooppikuva käsitellystä näytteestä. Kuvassa olevat siniset janat mitaavat huokosten halkaisijan niiden suurimman dimension suuntaisesti mikrometreinä. Tässä kuvassa näkyy halkaisijaltaan noin 70–400  $\mu\text{m}$  huokosia. Huokoisiksi määriteltiin täysin valottuneet alueet, jotka eivät selkeästi ole kuidun sisällä. Materiaalin rakenteesta johtuen kaikkia osia siitä ei saatu kuvissa täysin tarkaksi ja tämä vaikuttaa mittaustuloksiin.

Pimeäkenttäkuvissa tarkennus onnistuu hieman paremmin, mutta huokokset näkyvät vain pinnasta, joten pimeäkenttäkuvista ei voida tehdä päätelmiä huokosten järjestäytymisestä läpi rakenteen. Pimeäkenttäkuvissa huokoseksi määriteltiin vastaavasti muuta kuvaa selkeästi tummempi alue ja tarvittaessa varmistettiin intensiteettikäyrästä intensiteetin olevan huokosen alueella korkeintaan 100 yksikköä, sillä selkeissä huokosissa se jäi alle sadan. Lisäksi, jos ison huokosen sisällä vaikutti olevan useampia huokosia, mitattiin kaikkien näiden huokosten halkaisijat. Mittausten manuaalisuuden ja kuvien lievän kohinan vuoksi pimeäkenttäkuvilla käytettiin samaa virhearviota kuin käsitellyillä näytteillä transmissiokuvissa eli  $\pm 50 \mu\text{m}$ :a. Kuvassa 5 näkyy esimerkki pimeäkenttäkuvasta mitauksineen.



Kuva 6. Käsitellyn näytteen pimeäkenttäkuva mitauksineen. Huokosiksi määriteltiin selkeästi muuta kuvaa tummemmat kohdat ja niiden halkaisija mitattiin suurimman dimension suuntaisesti.

Poikkileikkeitä tarkasteltiin Aalto-yliopiston Nanomikroskopiakeskuksen Carl Zeiss Sigma VP -pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (sarjanumero Sigma VP 02-23). Näytteet valmistettiin leikkaamalla pala partakoneen terällä ja päällystämällä sitä minuutin ajan kultapartikkeleilla Leican EM ACE600 -sputterointilaitteella. Kuvat otettiin 1,5 kV:n jännitteellä ja SE2-detektorilla vaihtelevilla suurennoksilla. Kuvista arvioitiin kvalitatiivisesti huokosia ja mahdollisia reittejä läpi rakenteen sekä muita materiaalin huokoisuuteen ja ilmanläpäisevyyteen vaikuttavia ominaisuuksia.

### 3.3 Ilmanläpäisevyysmittaus

Ilmanläpäisevyysmittaus suoritettiin Aalto-yliopiston Biotuotetekniikan Gurley-mittarilla (W. & L. E. Gurley, Gurley-Hill S-P-S tester, sarjanumero 600244) standardia SCAN-P 19:78 mukaillen. Mittaukset suoritettiin käsitellyistä näytteistä. Näytteen vähyyden vuoksi mittauksia suoritettiin vain kaksi kappaletta per puoli poiketen standardin viidestä mittauksesta per puoli. Mittauksessa pala mitattavaa näytettä kiinnitetään sylinterin alaosaan, ja ulomman sylinterin sisällä öljyn pinnalla kelluva pienempi sylinteri painaa painovoimaisesti tasaisella paineella näytteestä läpi noin 100 ml ilmaa. Automaattinen kello mittaa tähän kuluvan ajan sekunteina, ja näitä sekunteja kutsutaan yleisesti Gurley-sekunneiksi. Gurley-sekunnit muunnetaan  $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ :ksi standardin mukaisesti jakamalla vakio 128  $\mu\text{m}/\text{Pa}$  Gurley –sekunneilla.

### 3.4 Lujuusmittaukset

Vetolujuudet kone- ja poikkisuunnissa mitattiin käsitellyistä näytteistä leikkaamalla 15 mm leveitä liuskoja konesuunnassa ja poikkisuunnassa ja kiinnittämällä liuska 100 mm:n väliltä ja vetämällä sitä 100 mm/min, kunnes liuska murtui. Mittaus suoritettiin Papticin Lorentzen & Wettre -vetolujuusmittarilla (SE062, tyyppi 972186, numero 332) standardia ISO1924-3:2005 mukaillen niin, että 10 näyteliuskan sijaan mittaukset suoritettiin kolmella konesuuntaisella ja kolmella poikkisuuntaisella näytteellä.

Repäisymittaus käsitellyistä näytteistä aloitettiin leikkaamalla sekä kone- että poikkisuunnassa neljä kappaletta 5 cm leveitä ja 6,2 cm pitkiä paloja Lorenzen & Wettre -leikkausmuottia Ap. 09ED, tyyppi 4–4, nro 9349 apuna käyttäen. Palat pinottiin päällekkäin ja asetettiin Aalto-yliopiston Biotuotetekniikan Lorentzen & Wettre -repäisylaitteeseen (Ap. 09ED, tyyppi 2–1, nro 5406). Heilurina käytettiin keskipainavaa heiluri B:tä. Mittaus suoritettiin standardia ISO 1974:2012 mukaillen, mutta materiaalin vähyyden vuoksi voitiin tehdä vain yksi mittaus per koepiste. Virherajat mittaussuunnille arvioitiin mittauksen onnistumisten ja yleisesti Paptic-materiaalin repäisymittauksissa nähdyn hajonnan perusteella. KS-mittausten virheeksi arvioitiin 100 mN:a ja PS-mittausten virheeksi arvioitiin 500 mN:a. PS- mittausten virhe määriteltiin paljon isommaksi kuin KS- mittausten, koska PS-näytteet repesivät huomattavasti useammin vinoon, mikä vääristää mittaustulosta.



Laskeutuvuusmittaus suoritettiin käsitellyistä näytteistä Papticin laitteella  $41,5^\circ$  kulmaan saakka tai vaihtoehtoisesti  $20^\circ$  kulmaan saakka materiaalin vähyydestä johtuen. Mittaukset suoritettiin konesuunnassa arkin yläosa ja poikkisuunnassa vasen sivu edellä sekä ylä- että alapuoli ylöspäin. Viivoittimella mitattiin, kuinka paljon materiaalia tarvittiin sen taipumiseen kyseiseen kulmaan saakka, ja teoriaosassa 2.2 olevan kaavan 1 mukaisesti laskettiin sen taivutusjäykkyys.

Kaikista käsitellyistä näytteistä mitattiin myös neliömassa mittaamalla viivoittimella mahdollisimman ison palan koko ja punnitsemalla se ja jakamalla punnitustulos palan alalla. Menetelmä ei ole neliömassan mittauksen standardin mukainen, mutta sillä saadaan tarpeeksi tarkat tulokset muiden tulosten tarkastelua varten.

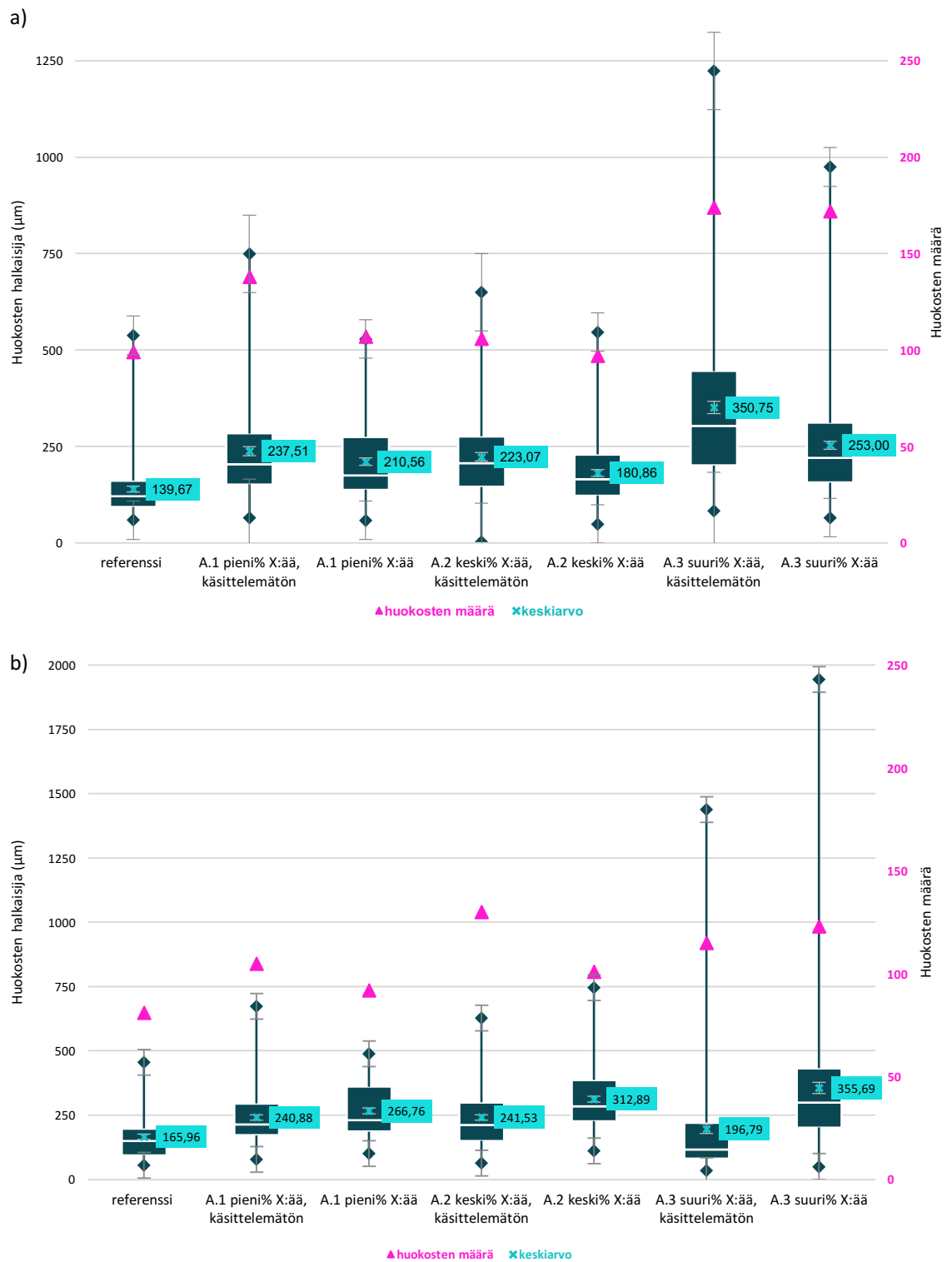
## 4 Tulokset

### 4.1 Huokoisuus

Mikroskooppikuvista saatu huokosdata siirrettiin Microsoft Exceliin ja siitä piirrettiin niin kutsuttu *box-and-whiskers*-kuvaaja eli laatikko- ja viiksikaavio jokaiselle näytesarjalle. Kuvaajassa viiksien kärjet kuvaavat minimi- ja maksimiarvoa. Laatikon reunojen ja viiksien kärkien välissä on kummassakin päässä 25 % datapisteistä, eli 25 % huokosista sijoittuu viiksen antamalle skaalalle. Laatikon jakaa kahtia mediaaniviiva, joten kumpikin laatikon puolikas sisältää myös 25 % analysoitavasta datasta. Toisin sanoen, mitä isompi laatikko ja pidemmät viikset, sitä laajemmalle skaalalle huokosten halkaisijat ovat jakautuneet. Keskiarvo on merkitty kuvaajiin x-merkinnällä ja sen virherajat on laskettu keskiarvon keskivirheen menetelmällä. Tässä työssä kuvaajiin on lisäksi laitettu omalla mitta-akselillaan näkyviin myös mitattujen huokosten määrä näytettä kohden.

Kuvaajien tulkintavirheiden välttämiseksi kuvaajissa näkyvät näytteiden erot varmistettiin suorittamalla huokoisuusdatalle kahden riippumattoman otoksen kaksipuolinen t-testi olettaen varianssit erisuuriksi. Testeissä keskityttiin erityisesti transmissiokuvista saatua dataa, sillä transmissiokuvien huokoisuusdata kertoo mahdollisesti eniten huokosten dimensioista rakenteen läpi. Käsittelemättömien ja valmiiden näytteiden eroja tarkasteltiin yksipuolisella t-testillä, tosin usein erot näkyivät myös kaksipuolisen testin kriteereillä. Yksipuolisen testin käyttö on perusteltua, sillä näytteen käsittelyn tiedetään hyvin todennäköisesti laskevan huokoskokoa, eli on perusteltua olettaa käsittelemättömät näytteet isompihuokoisiksi.

Kuvaajissa 1.a) ja 1.b) esitetään näytesarja A:n huokoisuustulokset transmissio- ja pimeäkenttäkuvista. Kuvaajista voidaan nähdä, että aineyhdistelmä X nostaa huokosten halkaisijan keskimääräistä kokoa ja mediaania, sekä hieman myös määrää. Transmissiokuvien kuvaajassa 1.a) kuitenkin näyttää siltä, että keskikokoinen prosenttilisäys (keski%) ainetta X laskisi huokosten määrää pieneen prosenttilisäykseen (pieni%) verrattuna. Pimeäkenttäkuvien kuvaajassa 1.b) keskikokoinen prosenttilisäys asettuu linjaan pienen ja ison prosenttilisäyksen (suuri%) kanssa ja lisää huokosten kokoa. Todennäköisesti transmissiokuvia kuvattaessa on sattumalta satuttu kuvaamaan kaikki kolme kuvaa pienihuokoisista kohdista näytteestä, sillä näytteen ollessa käsin valmistettu sen formaatio ei ole täysin tasaista.



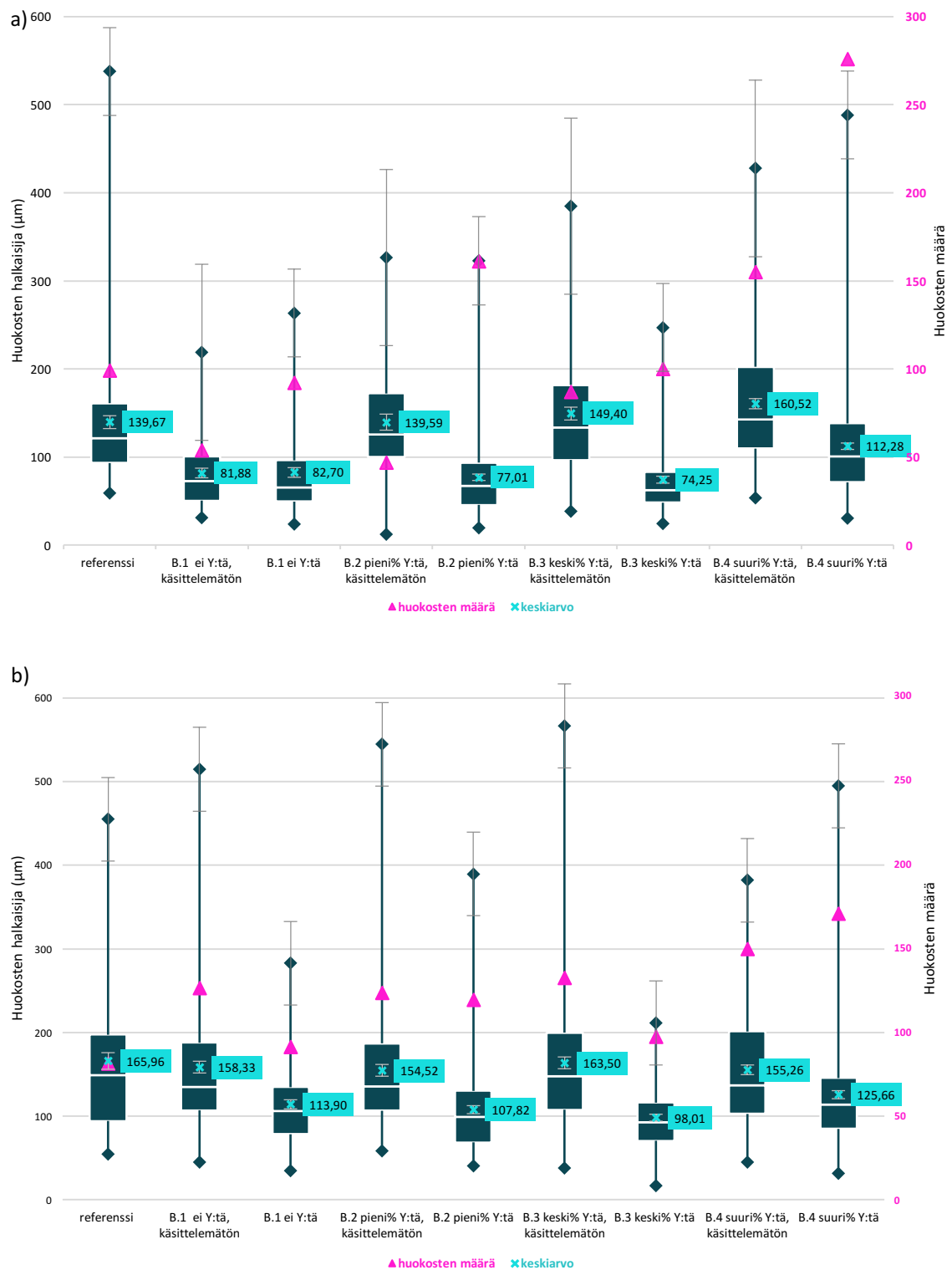
Kuvaaja 1. a) Näytesarja A:n transmissiokuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja virherajoineen. b) Näytesarja A:n pimeäkenttäkuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja virherajoineen. Kuvaajista voidaan nähdä, että aineyhdistelmä X:n lisääminen nostaa selkeästi huokosten kokoa ja hieman myös määrää. Erityisesti isommalla X:n lisäysmäärällä saadaan kasvatettua sekä maksimihuokoskokoa että huokosten keskiarvoa ja mediaania selvästi. Keski% ainetta X ei kuitenkaan transmissiokuvien kuvaajassa näytä lisäävän huokosten kokoa pieni%:in lisäykseen verrattuna vaan pikemminkin vähentävän sitä. Pimeäkenttäkuvien kuvaajassa tätä ristiriitaa ei ole, joten se johtunee satunnaisesti valituista mittauskohdista.

Kuvaajassa 1.a) kaikki näytteet (referenssi, A.1, A.2 ja A.3) eroavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi *kaksipuolisen* t-testin mukaan 95 %:n luottamusvälillä. Käsittelemättömät ja valmiit näytteet eroavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamusvälillä vähintään *yksipuolisen* t-testin mukaan. Käsittelemättömillä näytteillä oli odotetusti isompi huokoskoko transmissiokuvista saadussa datassa. Pimeäkenttäkuvien datassa käsittelemättömien ja valmiiden näytteiden ero kääntyy kuitenkin yllättäen ympäri näytesarjassa A. Tämä saattaa johtua siitä, että näytesarja A:ssa näytteet virheellisesti menivät käsittelyprosessin vaiheeseen 2 ennen vaihetta 1, sillä muissa näytesarjoissa myös pimeäkenttäkuvissa käsittelemättömillä näytteillä on isompi huokoskoko. Yhteenvetona voidaan sanoa, että näytesarja A:n kaikki näytteet eroavat tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ja referenssistä 95 %:n luottamusvälillä niin, että aineyhdistelmä X selkeästi nostaa huokosten kokoa.

Näytesarjassa B mennään toiseen ääripäähän ja minimoidaan huokosten kokoa. Kuten kuvaajista 2.a) ja 2.b) nähdään, näytesarja B:n resepteillä saadaan selkeästi pienempiä huokosia kuin referenssi. Referenssin keskimääräinen huokoskoko on kaikkia sarjan valmiita näytteitä tilastollisesti merkitsevästi isompi 95 %:n luottamusvälillä *kaksipuolisen* t-testin mukaan. Sarjan sisällä ei saatu tilastollisesti merkitsevää eroa lainkaan B.2- ja B.3 -näytteille edes käsittelemättömillä näytteillä. B.1:n ja B.2:n sekä B.1:n ja B.3:n ero näkyy vain käsittelemättömillä näytteillä, joiden perusteella B.1 on pienempi kuin B.2 tai B.3. Näytteen B.4 tulokset sen sijaan ovat selkeästi B.3:n tuloksia isompia. B.3 poikkeaa molemmissa kuvissa linjasta, mutta erityisesti transmissiokuvista voidaan päätellä, että aineyhdistelmä Y nostaa ainakin maksimihuokoskokoa ja viimeistään isommilla lisäysmäärillä myös keskiarvoa ja mediaania. B.3:n poikkeama johtuu mahdollisesti A.2:n tapaan satunnaisesti valituista mittauskohdista.

Käsittelemättömien näytteiden ero valmiisiin näytteisiin näkyy sekä transmissio- että pimeäkenttäkuvissa, joskaan pienimmillä huokoisuuksilla B.1-näytteessä tämä ero ei näy tilastollisessa testissä. Ero on suurempi kuin näytesarja A:ssa näkyvä ero käsittelemättömien ja valmiiden näytteiden välillä. Tämä todennäköisesti johtuu A-näytteiden virheellisestä käsittelyprosessin vaiheiden järjestyksestä, mutta luultavasti myös käsittelyprosessin vaiheessa 1 valitut aineet vaikuttavat, sillä B- ja C-sarjassa huokoisuutta minimoitiin reseptin lisäksi käsittelyprosessin valinnoilla. A-näytteiden valmistuksessa tapahtuneen virheen ja hieman eroavien näytteiden vuoksi ei kuitenkaan voida sanoa tämän tutkimuksen perusteella mitään varmaa siitä, kumpi käsittelyprosessin vaiheista vaikuttaa enemmän.

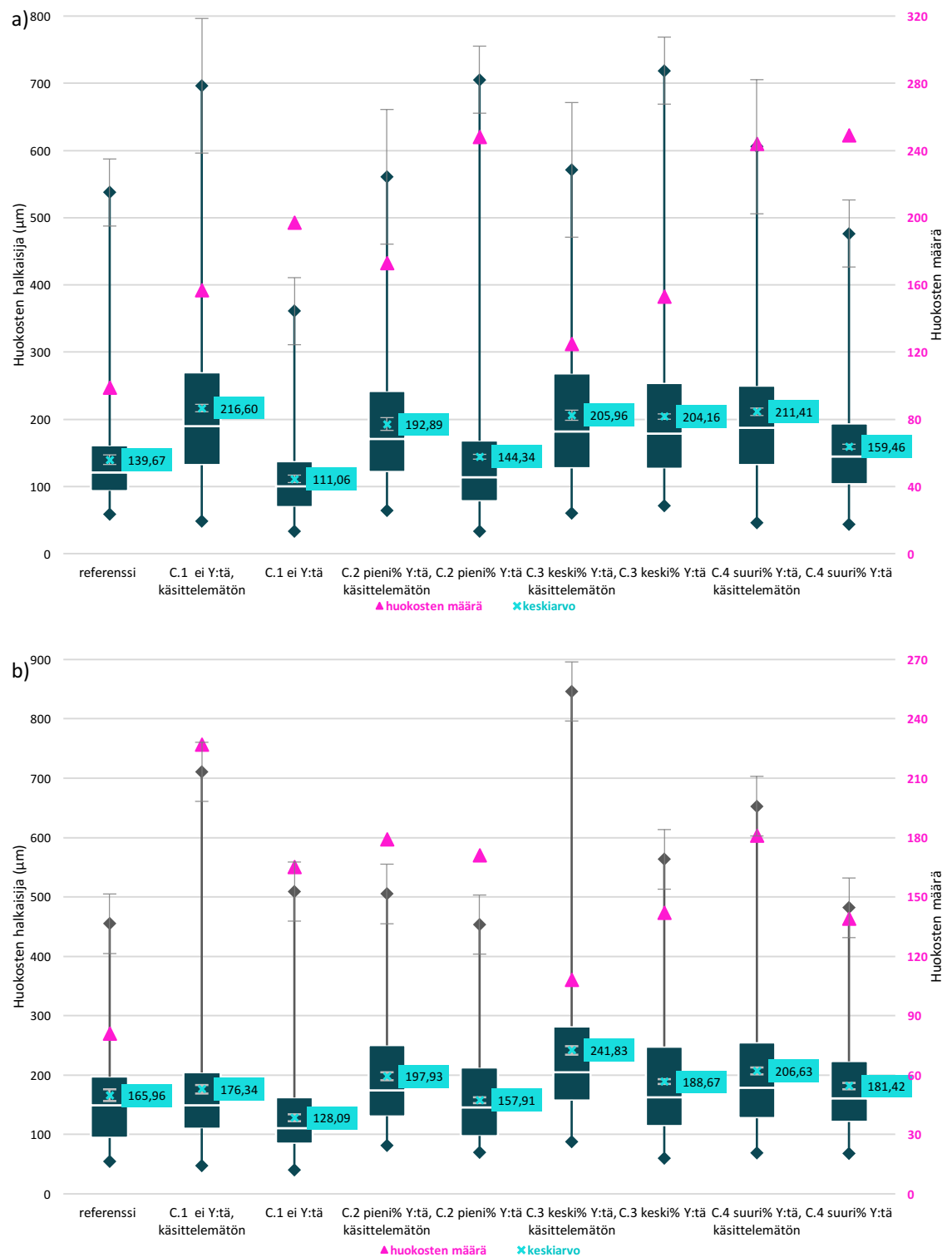




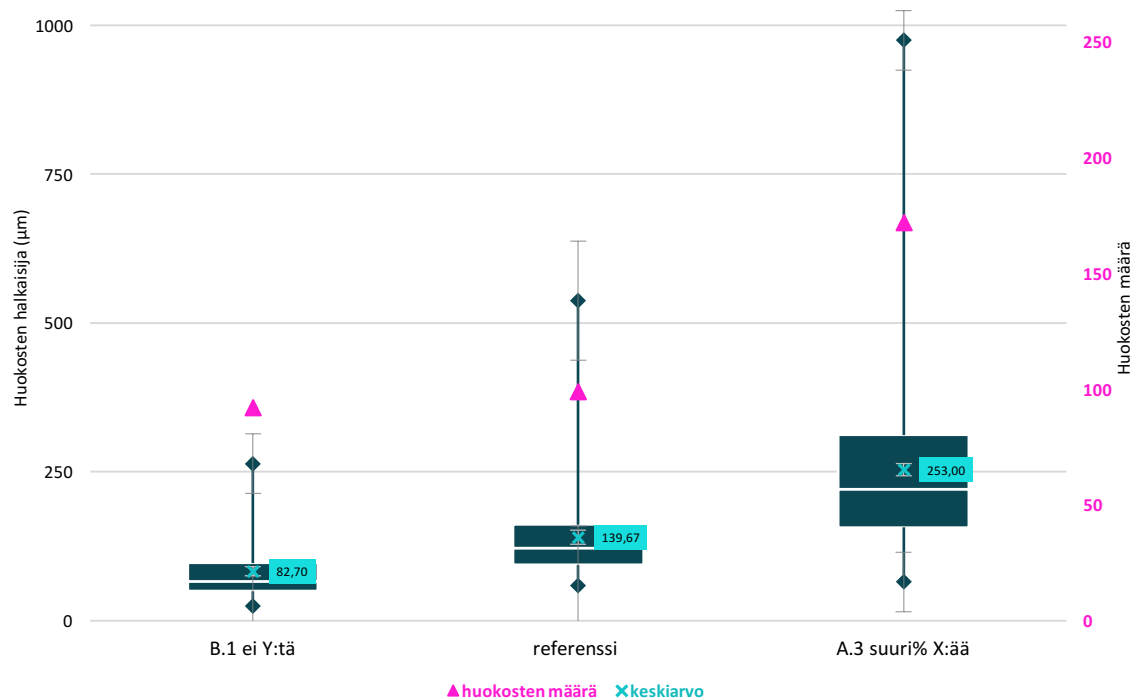
Kuvaaja 2. a) Näytesarja B:n transmissiokuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja virherajoineen. b) Näytesarja B:n pimeäkentäkuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja virherajoineen. Molemmista kuvaajista on jätetty minimiviiksien virherajat pois luettavuuden helpottamiseksi, mutta ne ovat samanlaiset kuin maksimillakin. Kuvaajista nähdään, että näytesarja B:n reseptillä saadaan selkeästi pienempiä huokoisia kuin referenssissä. Erityisesti a) -kuvaajasta voidaan myös päätellä, että aineyhdistelmä Y nostaa huokoisuuskokoa, vaikka ero ei aivan pienissä huokoisissa näyäkään. B.3 keski% näyte poikkeaa linjasta ja todennäköisesti poikkeama johtuu satunnaisesti valituista mittauskohdista tai muusta näytteenvalmistukseen liittyvistä seikoista.

Näytesarja C on B:n kanssa muuten identtinen, mutta muutama ainesosa on vaihdettu. Myös tällä reseptillä saadaan sarjan pienimmällä näytteellä C.1 referenssiä tilastollisesti merkitsevästi pienempiä huokosia 95 % luottamusvälillä. C.1:n huokokset ovat kuitenkin tilastollisesti merkitsevästi suurempia kuin näytesarja B:n pienimmän näytteen B.1:n huokokset. Näytteen C.2 ja referenssin välille ei saada tilastollisesti merkittävää eroa ja C.3:n huokokset taas ovat tilastollisesti merkitsevästi isompia kuin referenssinäytteen tulokset, joten vain näyte C.1 antaa selkeästi pienempiä huokosia kuin referenssinäyte. Kuvaajista 3.a) ja 3.b) nähdään, että myös tässä sarjassa aineyhdistelmä Y näyttää nostavan huokoskokoa, joskaan vaikutus maksimihuokoisuuteen ei näy yhtä selkeästi kuin B-sarjan 2.a)-kuvaajassa. Vaikutus keskimääräiseen huokoskokoon näkyy silti sekä 3.a)- että 3.b)-kuvaajissa. Näytteiden C.3 ja C.4 välillä saadaan kuitenkin tilastollisesti merkitsevä ero niin päin, että C.3 antaisi isompia huokoisuusarvoja. Mahdollinen selitys tälle voi olla satunnaisten kuvanottamispaidan lisäksi se, että näytteen C.3 käsittelyprosessissa on tapahtunut jokin huokoskokoon vaikuttava virhe, sillä C.3:n käsittelemätön ja valmis näyte näyttävät kuvaajissa lähes identtisiltä, vaikka muissa sarjan näytteissä käsittelemättömien ja valmiiden ero on selkeä. Käsittelemättömien näytteiden välille eroa ei saada lainkaan, joten toinen selittävä tekijä voi olla myös se, että aineyhdistelmä Y nostaa keskimääräistä huokoisuutta vain noin 200  $\mu\text{m}$  paikkeille eli keskikokoisen prosenttilisäyksen (keski%) jälkeen isompi lisäys (suuri%) ei enää saa aikaiseksi keskimääräisen huokoskokoon kasvua. Ilmiö ei välttämättä näy B-sarjan pienempikokoisilla huokosilla lainkaan, vaan tulee esille vasta huokoskokoon kasvettua tarpeeksi.

Transmissio- ja pimeäkenttäkuvista saadut tulokset ovat suhteellisen hyvin linjassa keskenään näytesarja A:n käsittelemättömien ja valmiiden näytteiden välistä ristiriitaa lukuun ottamatta. Pimeäkenttäkuvista saatiin usein mitattua isompia huokosia, mikä sopii siihen, että pinnasta näkee koko huokosen, mutta mahdollisesti vain pienempi osa siitä pääsee materiaalin läpi saakka. Erityisesti maksimi- ja minimihuokoskoissa näkyykin paljon vaihtelua transmissio- ja pimeäkenttäkuvien välillä. Transmissiokuvat antoivat ehkä hieman johdonmukaisempia tuloksia erityisesti maksimihuokoskokoon kannalta. Yhteenvetona resepteillä ja valmistusmenetelmillä pystyttiin selkeästi vaikuttamaan huokoskokoon ja erot pystyttiin suhteellisen johdonmukaisesti mittaamaan kehitetyllä menetelmällä. Kuvaajassa 4 näkyy vielä työn pienimmän huokoskokoon näytteen B.1:n ja suurimman huokoskokoon näytteen A.3 huokosmittaukset verrattuna referenssiin. A-sarjan näytteissä tulee kuitenkin ottaa huomioon seuraavassa luvussa käsitelty aineyhdistelmä X:n näkymättömyys valomikroskoopilla, eli todellisuudessa sarjan huokoskoot ovat pienempiä.



Kuvaaja 3. a) Näytesarja C:n transmissiokuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja virherajoineen. b) Näytesarja C:n pimeäkentäkuvista saatujen huokoisuusmittauksien box-and-whiskers-kuvaaja. Kuvaajista on jätetty pois minimiviiksien virherajat luettavuuden helpottamiseksi, mutta ne ovat samanlaiset kuin maksimiviiksilläkin. C-sarjan resepteillä saadaan yksi näyte, C.1, jossa on keskimääräisesti pienempiä huokosia kuin referenssissä, muissa näytteissä on keskimääräisesti joko samankokoisia tai suurempia tuloksia. Aineyhdistelmä Y näyttää tässäkin sarjassa nostavan sekä maksimihuokoskokoa että keskimääräistä huokoskokoa, mutta on mahdollista, että keskimääräinen huokoskoko nousee vain noin 200 µm tuntumaan, vaikka ainetta Y lisättäisiin lisää.

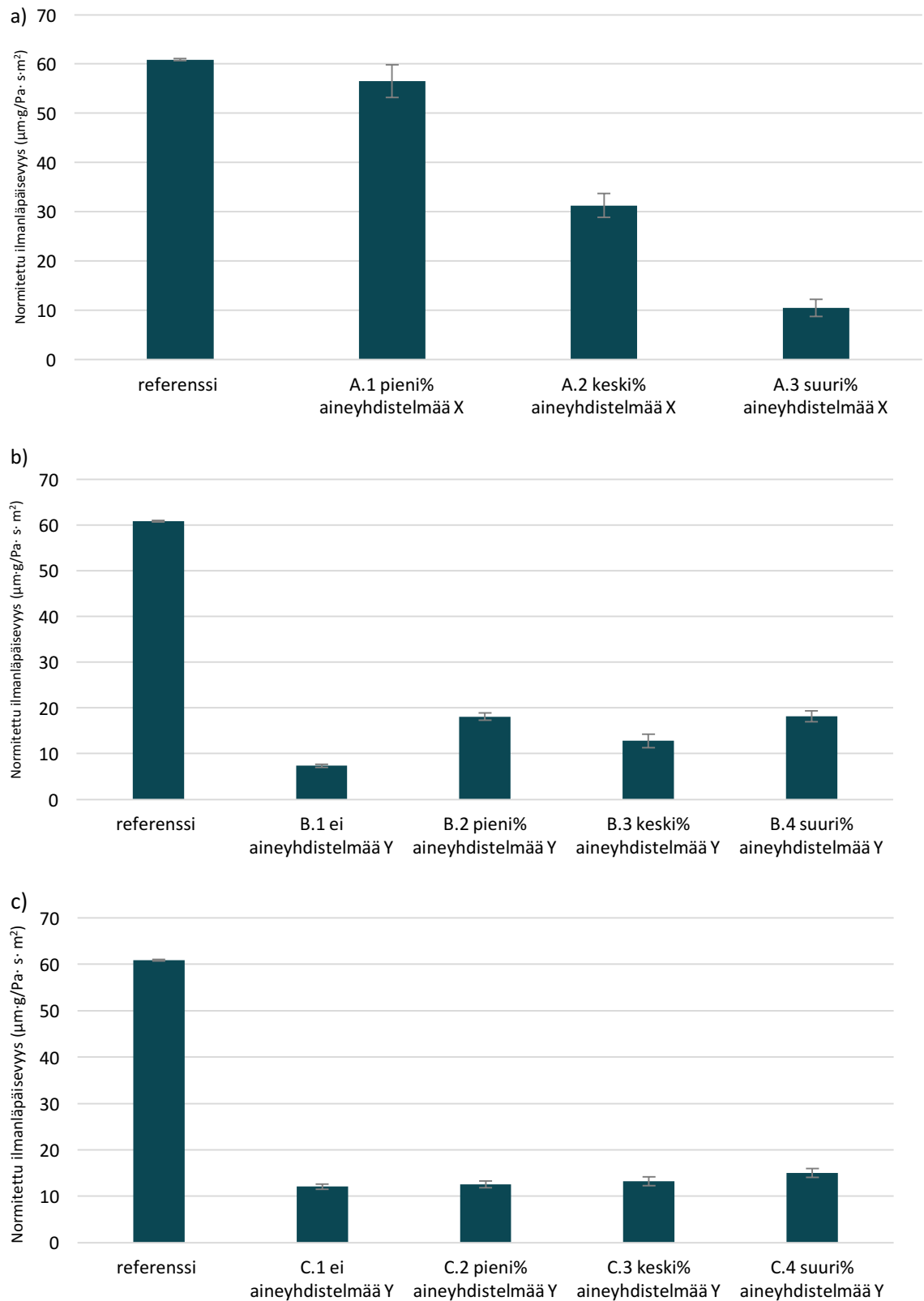


Kuvaaja 4. Tämän työn pienimmän huokoskoon näytteen B.1:n, referenssin ja huokosmittausten mukaan suurimman huokoskoon näytteen A.3:n transmissiokuvien box-and-whiskers-esitykset vierekkäin. Kuvaajasta nähdään, että resepti- ja valmistusvalinnoilla on selkeästi kyetty luomaan ainakin pienempiä huokosia kuin referenssillä. Lisäksi myös huokosten määrään on voitu hieman vaikuttaa. A-sarjan näytteiden tulokset ovat näennäisesti isompia kuin referenssi, mutta aineyhdistelmä X:n näkymättömyys valomikroskooppilla vääristää tuloksia.

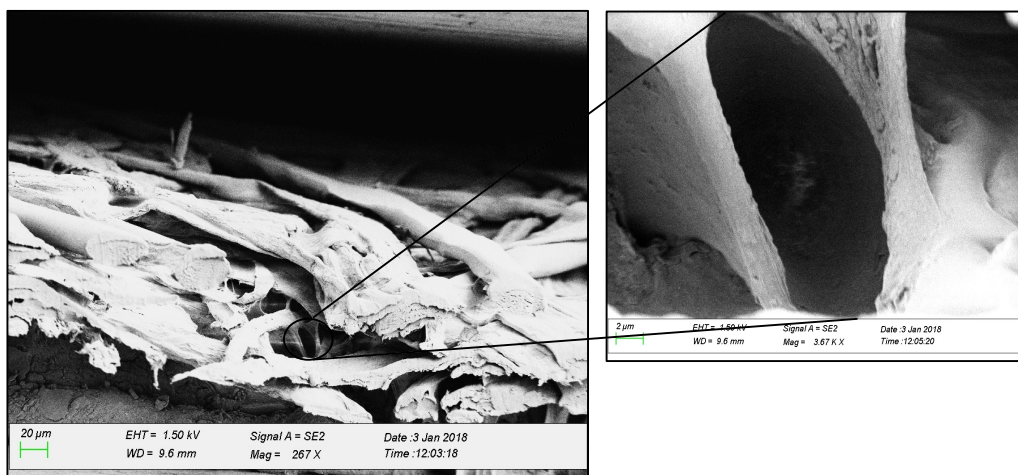
#### 4.2 Ilmanläpäisevyys ja pyyhkäiselektronimikroskooppikuvat

Kaikkien näytteiden ilmanläpäisevyytulokset on esitetty kuvaajassa 5. Tulokset on normitettu kertomalla neliömassalla, jotta neliömassan vaikutus saadaan eliminoitua. Lisäksi tulokset on jaettu 1000:lla helppolukuisten lukujen saamiseksi. Virherajat on laskettu keskiarvon keskivirheenä, minkä vuoksi täysin mittausstandardin mukaisesti 10 pisteellä mitatulla referenssillä on hyvin pieni virhe.

Näytesarjassa A aineyhdistelmän X lisääminen näyttääkin yllättäen pienentävän ilmanläpäisevyyttä, vaikka huokoisuustuloksissa se näytti kasvattavan huokoskokoa. Todennäköisin selitys tälle on se, että osa aineyhdistelmä X:stä ei näy valomikroskooppikuvassa, mutta asettuu estämään ilman kulkua kuitujen välissä. Näytteen 1.2 elektronimikroskooppikuvasta (kuva 7) nähdäänkin kuitujen välissä dimensioiltaan pienempää materiaalia, joka hyvin todennäköisesti on osa aineyhdistelmä X:ää.



Kuvaaja 5. a) Näytesarja A:n ilmanläpäisevyytulokset virherajoiheen. X:n lisääminen pienentää yllättäen ilmanläpäisevyyttä, vaikka X:n lisääminen vaikutti kasvattavan huokoisuuskokoa. Osa aineyhdistelmä X:stä ei mahdollisesti näy valomikroskooppitarkastelulla, mutta asettuu kuitujen väliin estäen ilman kulkua. b) Näytesarja B:n ilmanläpäisevyytulokset virherajoiheen. B:ssä on huomattavasti pienemmät ilmanläpäisevyydet kuin referenssillä. Aineyhdistelmä Y:n lisääminen näyttäisi kasvattavan ilmanläpäisevyyttä hieman, joskaan näyte B.3 ei asetu linjaan. c) Näytesarja C:n ilmanläpäisevyytulokset virherajoiheen. C:ssä on pienemmät ilmanläpäisevyydet kuin referenssillä ja aineyhdistelmä Y näyttää kasvattavan ilmanläpäisevyyttä hieman.

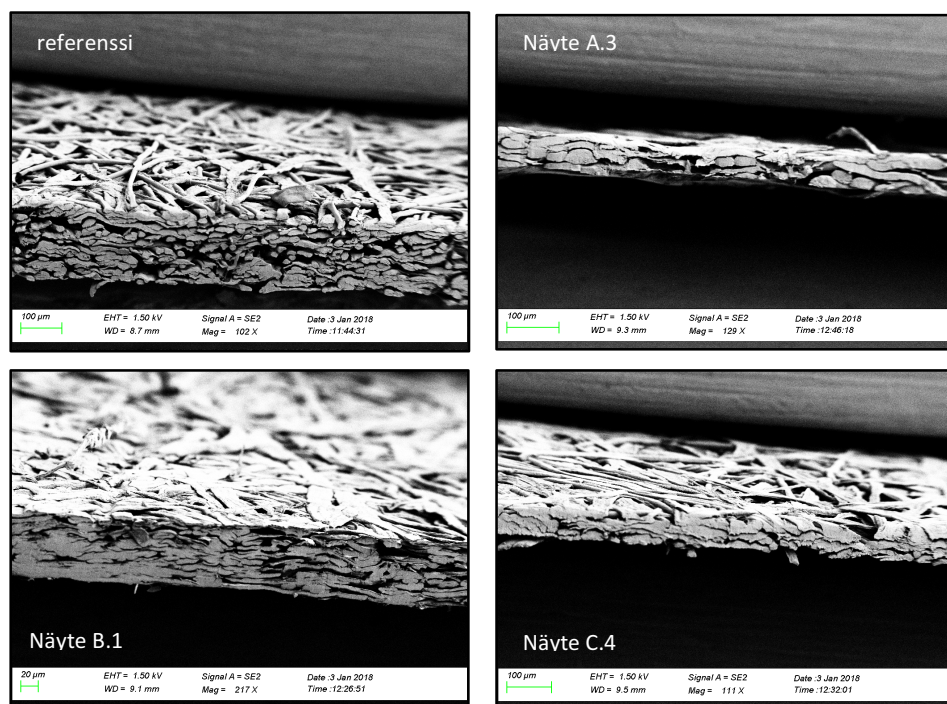


Kuva 7. Näytteen A.2 eli keski% aineyhdistelmää X sisältävän arkin pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat. Vasemmalla olevassa kuvassa näkyy kuitujen välissä dimensioiltaan pienempää materiaalia ja oikealla näkyy suurennos tästä kohdasta. Materiaali on todennäköisesti osa aineyhdistelmästä X.

Näytesarjassa B saadaan paljon referenssiä pienempiä ilmanläpäisevyytuloksia. Aineyhdistelmä Y näyttäisi kuvaajan perusteella hieman nostavan ilmanläpäisevyyttä, joskaan näyte B.3 ei asetu muiden näytteiden kanssa linjaan. Sama näyte ei asettunut linjaan myöskään huokoskokomittauksissa, joten ristiriita voi johtua joko näytekohdan valinnasta tai todennäköisemmin näytteen valmistuksessa on voinut olla jokin virhettä aiheuttava poikkeama.

Näytesarjassa C nähdään myös selkeästi referenssiä pienempää ilmanläpäisevyyttä ja aineyhdistelmä Y johdonmukaisesti nostaa ilmanläpäisevyyttä hieman. Sarjojen B ja C tulokset ovat yleisesti yhdenmukaisia huokoisuustulosten kanssa eli isommilla huokosilla saadaan myös isompi ilmanläpäisevyys.

B- ja C-sarjojen pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvissakaan ei näy mitään, mikä olisi ristiriidassa ylempänä esitettyjen tulosten kanssa. Kuvassa 8 näkyy kaikista sarjoista yhdestä näytteestä ja referenssistä yleistä rakennetta kuvaava pyyhkäisyelektronimikroskooppipoikkileikekuva. Kuvista nähdään, että referenssi on jonkin verran paksumpi kuin tässä työssä valmistetut arkit. Tässä työssä tähdättiin referenssin kanssa samaan neliöpainoon ja sitä kautta osittain myös paksuuteen, mutta valitettavasti näytteistä ei aivan saatu saman painoisia. Kuvista voidaan myös nähdä kullekin näytteelle tyypillisiä huokosia, esimerkiksi B.1:n näkyvissä olevat huokokset ovat pieniä verrattuna esimerkiksi A.3 poikkileikkeessä näkyviin rakoihin. Kuvissa näkyy lisäksi pinnan järjestäytymistä ja poikkileikkeessä kulkevia reittejä, jotka mutkittelevat läpi rakenteen.



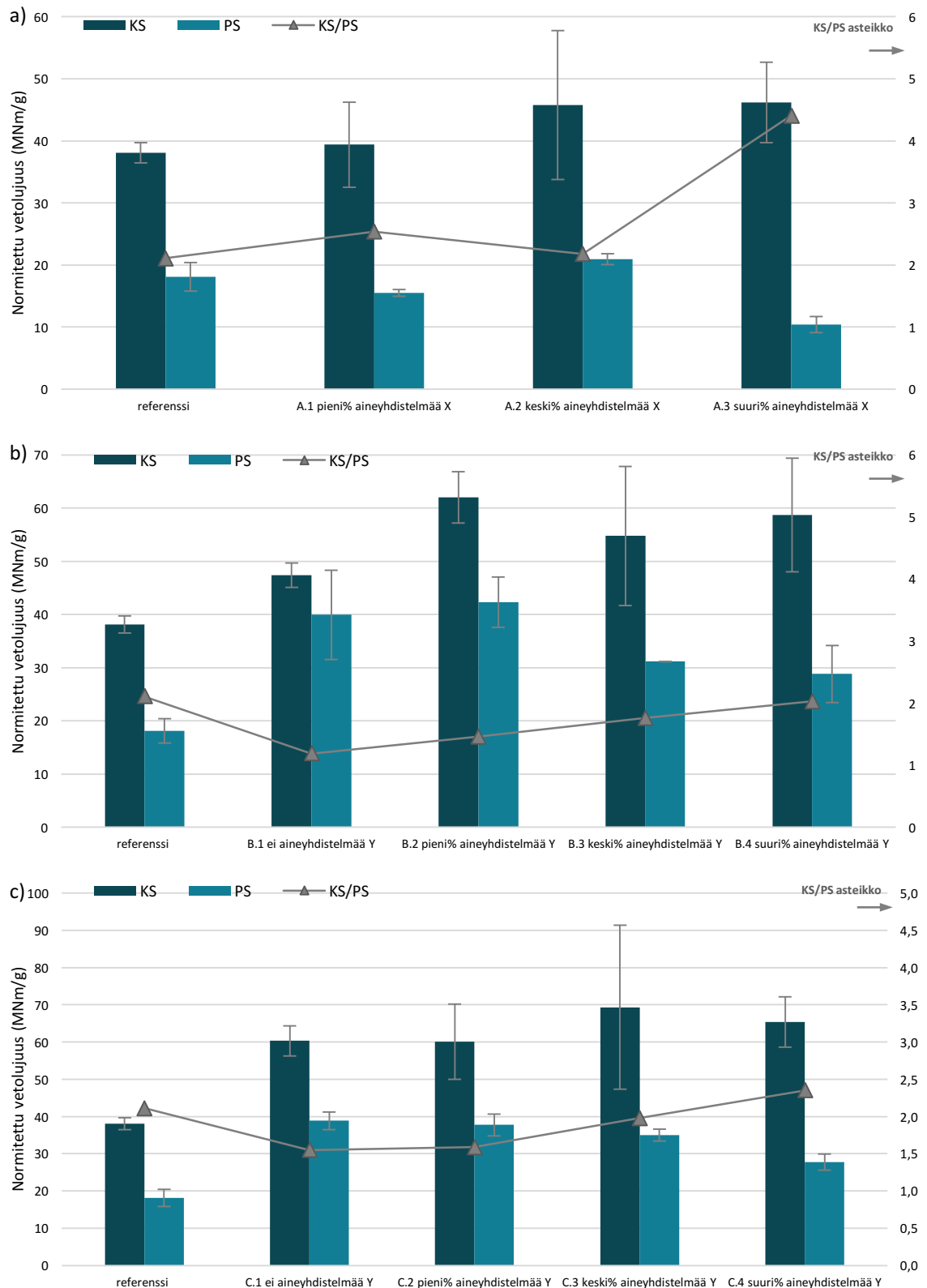
Kuva 8. Ääripään näytteiden pyyhkäisyelektronimikroskooppipoikkileikekuvat. Kuvista voidaan nähdä kullekin näytteelle tyypillisiä huokosia. Esimerkiksi A.3 näkyy suhteellisen isojaakin rakoja, kun taas B.1 raot läpi rakenteen ovat suhteellisen pieniä. C.4 poikkileike on hie- man vaurioitunut näytettä preparoidessa, mutta näkyvissä olevasta pinnasta voi nähdä suhteellisen kookkaitakin huokosia. Näytteissä näkyy myös pinnan järjestäytymistä ja poikkileikkeessä kulkevia reittejä, jotka mutkittelevat läpi rakenteen.

### 4.3 Lujuusominaisuudet

#### 4.3.1 Vetolujuus

Kuvaajassa 6 esitetty kaikkien näytesarjojen ja referenssin vetolujuustulokset. Tulokset on normitettu jakamalla kunkin näytteen neliömassalla sen vaikutuksen eliminoimiseksi sekä kertomalla 1000:lla helposti luettavien lukujen saamiseksi. Lisäksi kuvaajassa näh- dään omalla akselillaan kone- ja poikkisuunnan vetolujuuksien suhde, joka kertoo kuitu- jen suuntautumisesta arkissa.

Kuvaajasta 6.a) nähdään ja vetolujuustuloksista voidaan laskea, että aineyhdistelmä X kasvattaa KS-vetolujuutta referenssiin nähden noin 21 prosenttia, mutta kasvu jää kui- tenkin virhemarginaalien sisälle. Referenssi ja näytesarja A on käsitelty samoilla aineilla, joten ne ovat vertailukelpoisia, joskin näytteen valmistuksen haasteista johtuen ne poik- keavat toisistaan niin, että referenssissä on enemmän käsittelyainetta. Aineyhdistelmän X antama lujuuden kasvu voi siis olla isompaakin kuin 21 prosenttia. Poikkisuunnan



Kuvaaja 6. a) Näytesarja A:n normitettujen vetolujuustulokset virherajoihin sekä KS-PS -suhteet. Kuvaajasta voidaan nähdä, että aineyhdistelmä X näyttää kasvattavan vetolujuutta ainakin KS-tuloksissa, joskin parannus on virhemarginaalien sisällä. PS-mittauksia häiritsi jonkin verran näytteessä olleet rypyt. b) Näytesarja B:n normitettujen vetolujuudet virherajoihin sekä KS-PS -suhteet. c) Näytesarja C:n normitettujen vetolujuustulokset virherajoihin sekä KS-PS -suhteet. B- ja C-sarjojen perusteella myös aineyhdistelmä Y näyttäisi kasvattavan vetolujuutta. Suurin vaikutus lienee kuitenkin käytetyllä käsittelyaineella, mikä B- ja C-sarjoissa poikkeaa referenssistä ja A-sarjasta. B- ja C-sarjan välillä C:n reseptillä näyttäisi mahdollisesti saatavan parempi vetolujuus.



mittauksia häiritsi erityisesti A-sarjan näytteissä arkkeihin käsittelyvaiheessa 2 muodostuneet rypyt. Erityisesti A.3 oli hyvin rypyyinen näyte ja todennäköisesti tästä johtuen sen lujuuksien KS-PS -suhde (KS/PS) poikkeaa muista hyvin selkeästi.

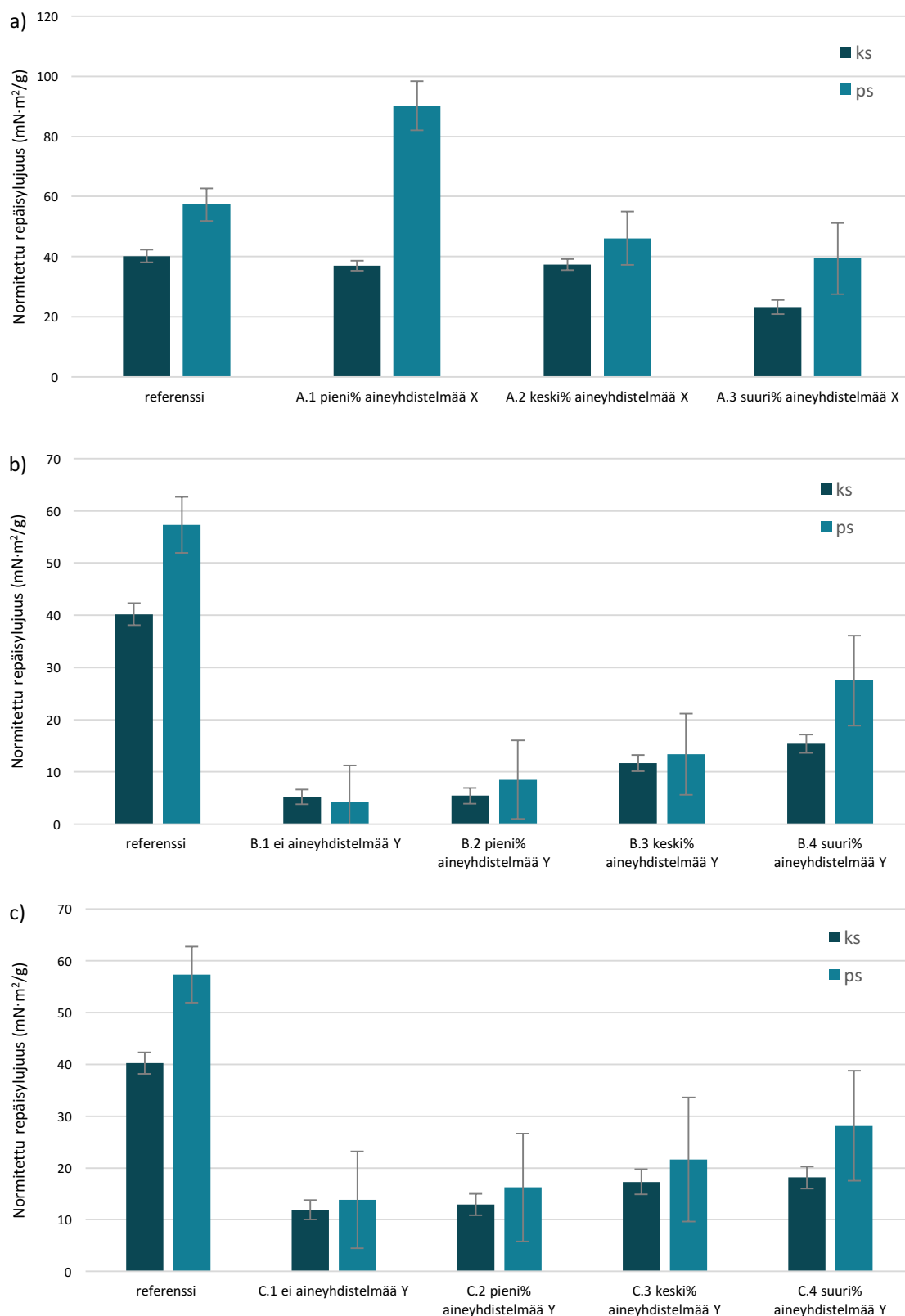
B- ja C-sarjan tuloksista nähdään, että myös aineyhdistelmä Y näyttää parantavan vetolujuutta. Parhaan KS-tuloksen antava C-sarjan näytteen C.3 resepti kasvattaa vetolujuutta referenssiin nähden jopa 82 %. Suurin osa tästä kasvusta kuitenkin johtuneee referenssin ja B- ja C-sarjan käsittelyprosessin erosta. C-sarjan pienimpään näytteeseen C.1 nähden näytteen C.3 resepti antaa noin 15 % isomman vetolujuuden. Tämä on todennäköisimmin suurimmaksi osaksi aineen Y ansiota, joskin käsittelyaineiden määrät vaihtelevat näytesarjan sisällä noin 3 prosenttiyksikköä. B- ja C-sarjassa näyttää yllättäen siltä, että PS-tulokset ensin kasvavat ja sitten pienenevät aineen Y lisäyksen suhteessa. Nämä erot voivat kuitenkin johtua myös jo mainitusta käsittelykemikaalin määrän eroista, arkin epätasaisesta koostumuksesta tai sitten kuitujen suunnan jakautumisesta mittauskohdassa. Kuitusuunnista kertoo myös KS-PS -suhde, sillä suurimman osan kuiduista ollessa konesuuntaisia KS-vetolujuus kasvaa ja vastaavasti jos kuituja on asettunut enemmän poikkisuuntaisesti PS-vetolujuus kasvaa. Toisin sanoen mitä pienempi KS-PS-suhde, sitä tasaisemmin kuidut ovat suuntautuneet arkissa.

#### 4.3.2 Repäisylujuus

Repäisytuloksista kuvaajassa 7 nähdään, että aineyhdistelmä X:n lisäys näyttäisi pienentävän repäisylujuutta ja aineyhdistelmä Y:n lisääminen nostavan sitä. Sarjassa A tulokset ovat referenssin tasossa tai vähän heikompia, sarjoissa B ja C selkeästi huonompia. Näyte A.1 näyttää antavan paremman lujuuden kuin referenssi, mutta PS-näytteet repesivät mittauksessa usein huonosti reveten vinoon, joten tulos ei välttämättä ole luotettava.

#### 4.3.3 Laskeutuvuus

Laskeutuvuutta tarkasteltiin referenssin lisäksi näytteistä A.1 ja A.3, B.1 ja B.4 sekä C.1 ja C.4 - eli huokoisuudeltaan mahdollisimman ääripäissä olevista näytteistä. Referenssin ja näytesarjojen tulokset on esitetty taulukossa 1. Valitettavasti B-sarjan näytteistä ei saatu johdonmukaisia tuloksia, mahdollisesti johtuen näytteen vähyydestä ja sen virheellisestä säilytyksestä hieman taipuneena.



Kuvaaja 7. a) Näytesarja A:n normitetut repäisytulokset virherajoiheen. Aineyhdistelmä X:n lisäys näyttää vähentävän repäisylujuutta. Sarjan repäisylujuudet näyttävät olevan suurin piirtein yhtä suuria tai hieman pienempiä kuin referenssin lujuudet. A.1 näytteen isompi PS-tulos poikkeaa selvästi muista ja todennäköisesti mittauksessa näyte on revennyt huonosti antaen liian ison tuloksen. b) Näytesarja B:n normitetut repäisytulokset virhearvoineen. c) Näytesarja C:n normitetut repäisytulokset virhearvoineen. B- ja C-sarjoista voidaan päätellä, että aineyhdistelmä Y nostaa repäisylujuutta. Lujuudet ovat kuitenkin huomattavasti pienempiä kuin referenssillä.

A- ja C-sarjojen laskeutuvuustuloksia tarkastellessa voidaan kuitenkin havaita, että isompi huokoskoko tai vaihtoehtoisesti aineyhdistelmä X:n tai Y:n lisäys vaikuttaisi laskevan taivutusjäykkyyttä ja tekevän materiaalista joustavamman. Jäykkyys johtunee kuitujen tiivistä asettumisesta ja taipumattomuudesta rakenteessa, joten isommat huokokset saattavat antaa niille tilaa taipua enemmän. Näiden tulosten perusteella ei voida kuitenkaan vetää laajoja johtopäätöksiä asiasta pienen näytemäärän vuoksi.

Taulukko 1. Referenssien ja näytesarjojen laskeutuvuus- eli taivutusjäykkyytt tulokset. Sarjasta B ei valitettavasti saatu luotettavia tuloksia todennäköisesti näytteen vähyyden ja mahdollisesti säilytysolosuhteiden vuoksi. Sarjojen A ja C tuloksista voidaan alustavasti päätellä ison huokosuuskoon laskevan taivutusjäykkyyttä eli tekevän näytteenstä taipuisamman.

Näyte	KS (mN·cm)	PS (mN·cm)
Referenssi	8,08	2,53
A.1 pieni% X:ää	7,20	2,98
A.3 suuri% X:ää	4,53	0,85
B.1 ei Y:tä	17,00	17,01
B.4 suuri% Y:tä	21,83	3,82
C.1 ei Y:tä	11,00	0,84
C.4 suuri% Y:tä	8,90	0,77

## 5 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä opinnäytetyössä kehitettiin Paptic-materiaalin huokoisuutta ja ilmanläpäisevyyttä pyrkien varioimaan huokoskokoa laboratoriomittakaavassa, sekä työstettiin Paptic-materiaalille sopivaa mikroskooppikuva-analyysiin perustuvaa huokoisuuden mittaustapaa. Lisäksi mitattiin valmistettujen näytteiden veto- ja repäisylujuudet sekä laskeutuvuus.

Työssä kehitetty huokoisuuden mittaamenetelmä antoi suhteellisen johdonmukaisia tuloksia, mutta virherajat täytyi mittauksen manuaalisuudesta ja mittaustavasta johtuen arvioida varsin suuriksi. Mittausta olisikin hyvä kehittää automaattisemmaksi ja luotettavammaksi ja esimerkiksi mitata näytettä, jonka huokosten koko tunnetaan ja sitä kautta pyrkiä varmistamaan tulosten todenmukaisuus. Lisäksi mitatessa olisi janan sijaan luotettavampaa käyttää pinta-alaa, sillä huokosten dimensiot vaihtelevat suuresti. Huokonen voi olla hyvin pitkä, mutta erittäin kapea, mikä tietenkin vaikuttaa esimerkiksi ilmanläpäisevyyteen, joten mittausta ei tällöin anna aivan oikeaa kuvaa huokoksen koosta. Mikäli parannettu mittaamenetelmä osoittaa potentiaalia Papticille soveltuvana mittaustapana, olisi se hyvä validoida asianmukaisesti. Erityisesti transmissiokuvista mitattu data oli kuitenkin lupaavaa, sillä se oli varsin johdonmukaista eri näytteiden välillä ja se mahdollisesti kertoo huokosten dimensioista koko rakenteen läpi. Tämä oletus olisi kuitenkin hyvä varmentaa esimerkiksi tarkemmilla pyyhkäisyelektronimikroskooppitarkasteluilla tai 3D-tomografialla mahdollisimman samoista kohdista näytettä kuin valomikroskooppitarkastelussa mitatut kohdat. Lisäksi pitää ottaa huomioon menetelmän rajoitteet eli esimerkiksi aineyhdistelmä X:n kaltaiset materiaalit, josta osa ei välttämättä näy valomikroskooppitarkastelussa. Kehitetystä mittaamenetelmästä voi kuitenkin mahdollisesti olla hyötyä Papticin tulevien tuotekehityshaasteiden kanssa.

Huokoisuustuloksista voitiin yleisesti ottaen päätellä, että aineyhdistelmät X ja Y molemmat nostavat huokoiskokoa. A-sarjan resepteillä saatiin aikaiseksi selkeästi referenssiä isompihuokoista materiaalia ja B-sarjan resepteillä saatiin kaikilla näytteillä aikaiseksi selkeästi pienempiä huokosia kuin referenssissä. Reseptillä C yhdellä näytteistä oli referenssiä pienempi keskimääräinen huokoskoko, yhden näytteen reseptillä saatiin tilastollisesti saman kokoisia huokosia ja loppujen näytteiden reseptit tuottivat isompia huokosia kuin referenssissä. Lisäksi tuloksista näkyi odotetusti, että valmiit näytteet olivat huokoskooltaan pienempiä kuin käsittelemättömät näytteet. Olisi kuitenkin hyvä selvittää luotettavasti vaikuttaako huokoskokoon enemmän käsittelyvaihe 1 vai 2. Loppujen lo-

puksi työn tavoitteessa eli huokosten koon suurentamisessa ja pienentämisessä onnistuttiin suhteellisen hyvin, mutta luultavasti on mahdollista tehdä vielä pienempi- ja suurempihuokoisempaa Paptic-materiaalia.

Ilmanläpäisevyytulokset olivat aineyhdistelmää X lukuun ottamatta yleisesti ottaen linjassa huokoskokotulosten kanssa. Aineyhdistelmä X yllättäen pienensi ilmanläpäisevyyttä, minkä takia epäiltiin, että aineyhdistelmä X:stä osa ei todennäköisesti näy valomikroskoopilla. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat varmistivat, että aineyhdistelmä X:stä osa sitoutuu kuitujen väliin ja sitoutuneet yksiköt ovat niin pieniä, ettei valomikroskoopilla niitä havaitse helposti. Aineyhdistelmä X:n osa estää ilman kulkua ja näin vaikuttaa ilmanläpäisevyyteen. Muiden näytesarjojen pyyhkäisyelektronimikroskooppipoikkileikekuvissa ei löydetty huokoisuustuloksista poikkeavia havaintoja. Kuvista voitiin päätellä näytteiden formaation olevan suhteellisen tasaista, ja poikkileikkeissä näkyi myös jonkin verran mutkittelevia reittejä läpi rakenteen.

Lujuustuloksissa näkyi jo aikaisemmista mittauksista tunnetut tai ennustetut tulokset, eli aineyhdistelmät X ja Y nostavat vetolujuutta ja Y nostaa myös repäisylujuutta. X:n negatiivinen vaikutus repäisylujuuteen oli myös jossain määrin ennustettavissa. Laskeutuvuustuloksista saatiin suuntaa antavaa korrelaatiota huokoskoon ja taipuisuuden välille, mutta tulokset olisi hyvä vielä varmistaa laajemmalla mittaussarjalla. Tämän työn tuloksissa kuitenkin vaikutti, että isompi huokoskoko laskee taivutusjäykkyyttä eli tekee materiaalista taipuisampaa.

Sekä ilmanläpäisevyys- että lujuusmittauksissa mahdollista virhettä kasvatti näytemateriaalien vähäinen määrä. Huokoskooltaan ääripään näytteitä oli alun perin tarkoitus valmistaa asianmukainen määrä, mutta mikroskooppimenetelmän kehityksessä kului ajateltua enemmän aikaa. Työn pääpainon ollessa huokoisuuden analysoinnissa päätettiin lujuusmittaukset tehdä mahdollisimman hyvin käytettävissä olevalla materiaalilla. Tulokset eivät ole keskenään tai aikaisempien tulosten kanssa ristiriidassa, joten niitä voidaan kuitenkin pitää suhteellisen luotettavina, mutta täysin tarkkojen tulosten saamiseksi tulisi mittaukset suorittaa standardeja noudattaen.

Kaiken kaikkiaan työn ensisijaisissa tavoitteissa onnistuttiin suhteellisen hyvin ja tulokset eivät ole ristiriitaisia keskenään tai teorian kanssa. Huokoisuusmittauksen luotettavuutta pitää parantaa, mutta mittausmenetelmä on lupaava ja sitä kehittämällä on luultavasti mahdollista saada tarkempia ja enemmän näytteen rakenteesta informaatiota antavia tuloksia, jotka auttavat Papticin tuotekehitystavoitteiden saavuttamisessa.

## Lähteet

- 1 K. Kinnunen-Raudaskoski. 2017. Foam as a carrier phase – a multipurpose technology for industrial applications. Väitöskirja. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu. Espoo: Aalto-doc tietokanta & VTT.
- 2 M. Rasi. 2013. Permeability Properties of Paper Materials. Väitöskirja. Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos. Jyväskylä: Jyväskylän yliopiston tietokanta.
- 3 R. Holmstad. 2016. The Three P's: Porosity, Permeability and Permeance. Verkkoaineisto. The Fiber Wire. <<https://thefiberwire.com/2016/04/07/the-three-ps-porosity-permeability-and-permeance/>>. 7.4.2016. Luettu 2.12.2017.
- 4 M. Lawrence & Y. Jiang. 2017. Porosity, Pore Size Distribution, Micro-structure. Teoksessa S. Amziane & F. Collet (toim.). Bio-aggregates based building materials; State-of-the-Art Report of the RILEM Technical committee 236-BBM. Luku 2. Netherlands: Springer.
- 5 ISO 1924-3:2005. Determination of tensile properties. 2005. Paper and board. International Organization for Standardization.
- 6 ISO 1974:2012. Determination of tearing resistance – Elmendorf method. 2012. Paper. International Organization for Standardization.
- 7 Fabric handle. 2009-2011. Verkkoaineisto. National Programme on Technology Enhanced Learning (NPTEL). <<http://nptel.ac.in/courses/116102029/51>>. Luettu 16.10.2017.
- 8 B. P. Saville. 1999. Physical Testing of Textiles. S. 256–257. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- 9 Mei Z. ym. 2015. Unidirectional Fabric Drape Testing Method. PLoS ONE. Vol 10. nro 11.